

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 17 settembre 1911.

Fisica. — *Sopra una vecchia esperienza di Bennet e Volta* ⁽¹⁾.

Nota del Corrispondente A. GARBASSO e di G. VACCA.

1) Volta aveva ripetuto nel 1782 ⁽²⁾ l'osservazione degli Accademici del Cimento, secondo la quale, la fiamma di una candela scarica i corpi elettrizzati ⁽³⁾.

Codesti esperimenti, se non forse le ricerche del Beccaria ⁽⁴⁾, dovettero suggerire l'artificio, che Bennet preconizzò per primo, nel 1786, di armare con una fiamma l'elettroscopio a foglie d'oro da lui costruito.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Genova.

⁽²⁾ A. Volta, *Of the method of rendering very sensible the weakest natural or artificial electricity* (Phil. Trans., 1782, vol. 72, pag. 237; nella ristampa del Hutton: vol. 15, pp. 263-76. London, 1809).

⁽³⁾ « L'ambra... di tutte le materie che le presentano, la sola fiamma non tira...

« La fiamma... non solo non si lascia tirar per sè, ma se l'ambra dopo strofinata « le rigira punto dattorno spegne la virtù sua, onde vi bisogna nuovo strofinamento per « fargliela tirare.

« E se dopo ch'ell'ha tirato un minuzzolo si torna ad accostare alla medesima « fiamma, questa subito glielo fa lasciare ». Sta in *Saggi di naturali esperienze fatte nell'Accademia del Cimento* (1667). Terza edizione. Firenze, 1841, pag. 144.

⁽⁴⁾ G. B. Beccaria, *Elettricismo atmosferico*. Seconda edizione. Bologna, 1758, pag. 116.

Per esplorare l'elettricità atmosferica il Beccaria aveva collegato un razzo all'elettroscopio con un filo metallico.

“ The sensibility of this electrometer may be considerably increased by placing a candle on the cap... ”⁽¹⁾.

Le quali esperienze del Bennet furono riprese e variate in più modi dal Volta, nel 1787, allorchè egli studiava l'elettricità atmosferica.

“ Del resto non è credibile quanto anche una piccola aggiunta a questo o a quell'istrumento già noto, può portarci avanti, agevolando, se non altro, il cammino dell'esperienze. Di tal natura è l'addizione che il Sig. di Saussure, dietro ad altre importanti correzioni, ha fatto all'elettrometro a bocca inventato già dal Sig. Tiberio Cavallo, di una sottil verga metallica lunga circa due piedi, che si avvita al cappelletto di detto elettrometro portatile: alla qual addizione tien dietro l'altra mia di un candelino acceso posto in cima a detta verghetta, od asta metallica: nel che consiste finalmente quel mio ritrovato, od artificio, di cui ho fatto cenno nella lettera precedente, e intorno al quale ho promesso di intrattenervi in questa seconda ”⁽²⁾.

“ Egli si fu dunque la grande facilità, che offersemi l'elettrometro in tal guisa perfezionato da Saussure, e le belle osservazioni da esso lui fatte, che m'invogliarono di riprendere le mie al principio di questo anno 1787, nel corso delle quali studiandomi di rendere sempre più obbediente l'istrumento, ed atto a contrarre viemmeglio l'elettricità dello strato d'aria, a cui si innalza la punta del suo piccolo conduttore, m'avvenne sulla fine dell'inverno di fare la scoperta sopraindicata della prodigiosa influenza, che ha in ciò un candelino acceso od una fiammella qualunque posta su detta cima del conduttore; del qual mio ritrovato od artificio, che è ciò che mi ha data occasione di scrivervi queste lettere, e che deve quindi esserne il soggetto principale, è tempo ormai che vi trattenga, mio signore, siccome ho promesso ”.

“ ma in quella guisa che non fu cotesta invenzione del Sig. di Saussure di piccolo momento, attesi i vantaggi che se ne traggono, così di grande importanza, e ardisco dire maggiore, è ancora la mia: mercè di cui giugne l'elettrometro a dar segni non solo assai più grandi dell'elettricità atmosferica, e più al grado di essa corrispondenti, ma ciò che molto rileva, indeficienti; come tra poco mostrerovvi ”⁽³⁾.

⁽¹⁾ A. Bennet, *Description of a new electrometer*. La Nota è datata Wirksworth, sept. 14, 1786; sta in *Phil. Trans.*, 1787, vol. 77, pag. 26. Nella ristampa del Hutton, vol. 16, pp. 173-76. London, 1809.

⁽²⁾ A. Volta, *Lettere della Meteorologia elettrica al Professore Lichtenberg di Gottinga* (1787). Sta in *Collezione delle opere del cav. ecc.*, Firenze, 1858, vol. 2, pag. 84.

⁽³⁾ A. Volta, loc. cit. pp. 90-91.

Lo stesso Volta discusse, in una Nota alla *Quarta lettera della Meteorologia elettrica*, la quistione di priorità, riuscendo almeno a dimostrare la indipendenza fra le sue osservazioni e quelle del Bennet ⁽¹⁾.

2) Ma se egli, per quanto riguarda i fenomeni di cui ci occupiamo in questo lavoro, descrisse con maggior ampiezza e maggiore precisione, non giunse però a vedere molto più di quanto il Bennet aveva visto.

(1) « Dopo la pubblicazione fatta nella Biblioteca Fisica d'Europa delle tre lettere precedenti, mi occorre di vedere riportato in un'opera periodica inglese (*Monthly Review*), « qual ritrovato del sig. Bennet, l'artificio di armare di un candelino acceso, e meglio di « una piccola lanterna, il conduttore atmosferico, affine di aver segni più sensibili della « elettricità aerea.

« Ivi si riferisce qualmente egli abbia presentato su di ciò una Memoria alla Società R. di Londra, contenente un giornale di osservazioni da lui fatte con tal apparato « pel corso di qualche mese. Il sullodato valente elettricista è stato sicuramente condotto « a fare questa applicazione della fiamma, dall'aver osservato, come adattando un moccolo « acceso al suo delicatissimo elettroscopio a fogliette d'oro..., contraeva questo assai « meglio l'elettricità che colla nuda punta metallica: la quale esperienza è, tra altre « molte, riportata dal Sig. Adams nella nuova edizione del suo *Essay on Electricity*... « Or non facendosi parola in codest'opera stampata sulla fine del 1787 di tale importante « applicazione della fiamma per esplorare con vantaggio l'elettricità atmosferica, vi è tutto « il fondamento di credere, che solamente alla fine di detto anno, ed anche più tardi cioè « nel corrente 1788, abbia pensato il sig. Bennet a trarre un tal partito dalla fiamma. « Il giornale inglese infatti, che ne parla, è del mese di maggio o giugno 1788 e ne parla « come di cosa assai recente. La data all'incontro delle mie tre lettere pubblicate negli « antecedenti volumi della suddetta raccolta è del mese di luglio dello scorso anno 1787 e « dell'agosto seguente la data della IV. V e VI lettera, inviate le une e le altre di mano « in mano al Sig. Lichtenberg, e comunicate altresì poche settimane dopo ai Signori De « Saussure e Pictet ed altri amici, in occasione di un giro che feci nel settembre al lago « di Ginevra. Ognun comprende, che più antica, che quella di codeste lettere, si è l'epoca « delle prime mie esperienze di questo genere. Che se bramisi sapere di quanto ella è « più antica, dirò che cominciaron l'esperienze col cominciare del detto anno 1787, tempo « in cui m'avvisai di porre in cima all'elettroscopio atmosferico portatile prima un foche- « rello d'artificio, poi un semplice candelino od un solfanello, e da ultimo la piccola lan- « terna, le quali esperienze avendo avuto quel felice successo, che ho mostrato, ne diedi « parte poco dopo, cioè avanti la fine dello scorso inverno, al Sig. Saussure già nominato, « ai Sigg. Landriani, Moscati, Van Marum e ad altri miei amici e corrispondenti, ai quali « scrissi in succinto, ciò che in appresso son venuto più ampiamente esponendo in queste « lettere al Sig. Lichtenberg, che ora si pubblicano. Ho voluto fare palese tutto questo, « non per applaudirmi dell'anteriorità di una scoperta, la quale importa poco per il pro- « gresso della Meteorologia elettrica da chi sia stata fatta; ma per difendermi dall'accusa « che mi si potesse portare di plagiato: dalla qual accusa debb'essere ugualmente al co- « perto il Sig. Bennet, che senza saputa delle mie esperienze, in seguito alle sue proprie « è giunto al medesimo ritrovamento. In fine chiunque di noi sia stato il primo (che non « ardirei con tutte le presunzioni già allegate attribuirmi con piena sicurezza tal vanto) « siccome non è avvenuto, nè poteva avvenire, stante la nessuna comunicazione, che uno « apprendesse la cosa dell'altro: così ciascuno ha diritto di chiamarsi scopritore ». A. Volta, loc. cit., pp. 145-47, in nota.

Osservava il Bennet che una macchina elettrica in azione può *elettrizzare* l'aria di tutta una camera:

« The air of a room adjoining to that in « wich the electrical machine was used, was very sensibly electrified, wich « was perceived by carrying the instrument through it with its candle »⁽¹⁾.

E il Volta ripeteva l'esperienza sotto una forma poco differente:

« Cercasi il mezzo, onde spandere opportunamente, e in breve tempo « l'elettricità di [una] boccetta nell'aria della stanza? la nostra fiamma « dissipatrice, del pari che raccoglitrice dell'elettricità, ce lo rappresenta. « Ecco il modo, tra i molti più o meno acconci, con cui io soglio procedere. « Tengo in una mano un bastone di cera di Spagna, in cima al quale arde « un candelino, od un solfanello, ritenutovi da un filo di ferro attorto in « forma spirale; e impugnata con l'altra mano la boccetta carica ne porto « l'uncino a toccare detto filo di ferro; e si ve lo tengo applicato lo spazio « di un mezzo minuto, o di un minuto al più, aggirandomi intanto qua e là « per la stanza; per tal maniera quasi tutta la carica della boccetta svanisce « e si diffonde e attacca a quell'aria rinchiusa, raccogliendosi però in mag- « giore copia verso la volta.

« Ciò compito io posso, o subito, o, se più mi piace, dopo un'ora, due, tre, « quattro fare a mia posta nell'aria di questa camera tutte le sperienze che « si fanno coll'elettrometro atmosferico all'aperto, e farle coll'istessa riuscita: « vale a dire, che se inalzando codesto elettrometro atmosferico armato della « sola verga metallica senza fiamma, ottengo 2, 3, 4, 6 gradi di elettricità « puramente accidentale, o di semplice pressione, la quale viene per conse- « guenza distrutta senza risorsa da un sol tocco del dito, adattando « invece alla mia maniera sulla punta di essa verga conduttrice il solfanello « acceso avrò immancabilmente segni due o tre volte più forti di un'elet- « tricità reale e incessante, che risorgerà cioè dopo ciascun tocco. Posso « anche per tal modo caricare un'altra boccetta di Leyden, raccogliendo in « questa l'elettricità sparsa dalla prima nell'aria della camera.

« Tralle molte sperienze dilettevoli di elettricità ardisco dire, che questa « merita una singolare attenzione, essendo a un tempo stesso assai istrut- « tiva »⁽²⁾.

3) Nel corso di fisica dell'Università di Genova, durante l'anno scolastico 1909-10, si era fatto cenno di queste esperienze del Volta; nacque allora ad uno di noi (Vacca) la curiosità di cercare fino a quale distanza, con un comune elettroscopio di Exner, armato di fiamma, si potesse ancora accertare l'effetto di una piccola macchina elettrica.

⁽¹⁾ A. Bennet, loc. cit, pag. 175.

⁽²⁾ A. Volta, loc. cit., pag. 166, in nota.

Adottammo fin da principio, senza farvi caso, una disposizione, la quale ci permise di riconoscere alcune particolarità del fenomeno, che al Bennet e al Volta erano sfuggite.

Bennet trasportava in qua e in là l'elettroscopio, e Volta si muoveva per la stanza con la bottiglia di Lejda e la fiamma, quando voleva disperdere nell'aria l'elettricità.

Noi abbiamo tenuto fermo l'elettroscopio e ferma la sorgente.

Le prime esperienze furono eseguite nella chiesa attigua all'Università. Ad un estremo di essa, dalla parte di via Balbi, avevamo collocato una macchina di Ramsden; una punta metallica orizzontale, diretta secondo l'asse della chiesa, e mantenuta in posto, ad un metro e mezzo dal suolo, da un sostegno isolante, comunicava per un cordoncino metallico col conduttore della macchina.

A quindici metri di distanza, in mezzo alla navata, si dispose l'elettroscopio di Exner, del modello ordinario, sopra un tavolino di legno; e su lo stesso tavolo un candeliere di vetro, con una candela stearica. La fiamma arrivava all'altezza di un metro e mezzo dal pavimento. Un filo di rame sottile, isolato, faceva comunicare il bottone dell'elettroscopio con la fiamma, nella quale entrava per l'appunto una delle sue estremità.

L'esperienza si faceva girando per qualche tempo il disco della macchina e mettendo poi a terra il conduttore (e la punta).

Con un cannocchiale posto lateralmente, a tre metri e mezzo dall'elettroscopio, si leggevano su la scala di quest'ultimo gli scostamenti delle foglie.

Il risultato in massima è questo: da principio, mentre la macchina agisce, le foglie dell'elettroscopio si vanno aprendo lentamente; quando la macchina si arresta, ricadono alquanto e poi scendono a poco a poco, ma dopo qualche minuto tornano ad aprirsi e raggiungono un massimo, per poi ridiscendere ancora.

Per fissare le idee, riportiamo senz'altro i dati relativi ad una delle prime esperienze (19 luglio 1909).

La macchina era stata girata per un minuto e le foglie dell'elettroscopio, durante il funzionamento, erano venute due volte a toccare i conduttori laterali, che servono ad arrestarle quando l'istrumento si vuole riporre e trasportare.

Fermato il disco e messa a terra la punta, la foglia di destra, della quale sola si teneva conto, si fermò alla divisione 18. Le posizioni successive risultano dalla tabella; i tempi sono contati dall'istante in cui la macchina cessò di agire.

TABELLA.

0' 0''	18	5' 0''	15
20''	18	20''	16
40''	18	40''	17
1' 0''	18	6' 0''	18
20''	17	20''	18
40''	16	40''	18,5
2' 0''	15	7' 0''	19.....!
20''	15	20''	18
40''	15	40''	17
3' 0''	15	8' 0''	16
20''	15	20''	16
40''	15,5	40''	16
4' 0''	15	9' 0''	15,5
20''	15	20''	15,5
40''	15	40''	15,5
		10' 0''	15

Un andamento di questo genere suggerisce che il fenomeno possa essere dovuto ad un processo di diffusione.

La punta produrrebbe nel suo intorno un certo numero di particelle elettrizzate, che per il momento indicheremo col nome di ioni; tali particelle andrebbero poi gradatamente diffondendo nello spazio, e per la regione della fiamma passerebbe ad un certo tempo il massimo di concentrazione dell'onda ionica (¹).

4) Che l'ipotesi sia accettabile, si riconosce con alcune semplici esperienze, le quali si possono eseguire anche in ambienti ristretti.

Si fa funzionare per qualche secondo la macchina di Ramsden, armata di punta, e poi, quando il disco è fermo e il conduttore scarico, si porta ad un paio di metri di distanza l'elettroscopio di Exner. Il bottone di questo è munito adesso di un'asta metallica orizzontale di 50 o 60 cm. di lunghezza, che gli si salda nel suo punto di mezzo; e l'asta si dispone in modo che il suo prolungamento passi per la punta.

(¹) Come risulta dalla tabella, vi è alla salita e alla discesa un periodo di arresto, uno *scalino*, del quale avremo occasione un'altra volta di mettere in luce il significato.

La buona riuscita dell'esperienza dipende da molte circostanze accessorie, e in misura notevole dallo stato igrometrico.

L'essere la punta positiva o negativa non ha importanza, nemmeno dal punto di vista quantitativo.

Se ora si accosta la fiamma della candela, portata sempre dal candeliere di vetro, all'estremo dell'asta che è vicino alla punta, le foglie si aprono ed assumono ben presto una posizione di equilibrio. Passando la fiamma all'altro estremo, la divergenza diminuisce, mentre riportandola al punto di partenza, le cose tornano come prima.

L'esperimento si può ripetere per qualche minuto. Più tardi tutto succede come se il potenziale avesse preso ai due estremi dell'asta un medesimo valore.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi.* Nota del Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota pubblicata nei Rendiconti ⁽¹⁾ di quest'Accademia, uno dei miei collaboratori nello studio « dell'azione della soluzione acquosa di acetato mercurico sui composti olefinici », mi muove con tono alquanto acre, alcuni appunti sull'interpretazione che io ho dato alla costituzione dei composti di disidratazione che si ottengono dai glicoli preparati col mio metodo di ossidazione coll'acetato mercurico. La base della mia interpretazione era che detti composti, dando la reazione dell'Angeli-Rimini coll'acido benzolsolfonidrossilaminico del Piloty, dovevano avere *funzione aldeidica* e non chetonica, poichè questi ultimi composti non potevano, così almeno si riteneva allora da tutti, dare acidi idrossamici caratterizzati dalla formazione di un sale ramico poco solubile, e da un sale ferrico solubile con colorazione rosso-viola, nell'acqua.

In seguito un anno dopo Fourné e Tiffeneau ⁽²⁾ descrissero sommariamente alcune aldeidi ottenute per trasposizione d'isomeri ossidi alchilici, ma io non detti gran peso — cosa di cui il mio giovane collaboratore e critico mi rimprovera acerbamente — alla descrizione di tali composti, sia per la loro origine dinamica un po' dubbia per stabilirne la costituzione, sia per la fiducia che m'ispirava la reazione Angeli-Rimini per stabilire la funzione aldeidica, e cercai di preparare l'aldeide p-metossiidrocinnamica con metodi che non lasciassero alcun dubbio sulla sua costituzione, per confrontarla col prodotto da me ottenuto nella disidratazione del glicole dell'inetolo. Fallitomi i diversi tentativi fatti, cosa che il mio critico rileva con una certa compiacenza che dimostra l'amabilità del suo animo, ho ripreso con qualche dettaglio lo studio della reazione Angeli-Rimini sopra il composto derivante dai due glicoli stereoisomeri dell'inetolo, argomento che per me aveva un interesse di secondaria importanza per lo sviluppo

⁽¹⁾ Rend. Acc. Lincei, 1911, pag. 940.

⁽²⁾ Compt. Rend., 141, 662 (1905).

della mia reazione dell'acetato mercurico. Le esperienze fatte ribadirono in me la convinzione che il prodotto ottenuto era *specie chimica unica* e doveva essere *aldeide* per la detta reazione Angeli-Rimini.

E qui mi permetto di osservare al mio giovane critico che quando si vuol prendere il proprio maestro in difetto di ragionamento logico e sorprenderlo in fallo di sofisma, bisogna anzitutto leggere attentamente quello ch'egli ha scritto ⁽¹⁾, se no si corre il rischio di suggerire quello che precisamente egli ha fatto.

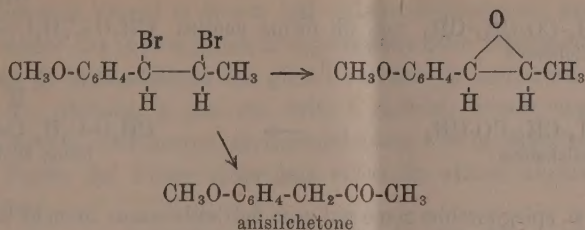
Nel maggio dell'anno passato il sig. Tiffeneau ⁽²⁾ ritornò sull'argomento e negando, senza provarlo, ogni valore alla reazione Angeli-Rimini come diagnostica distintiva delle aldeidi, ribadì la sua idea sulla costituzione chetonica di questi derivati. In presenza delle accennate due interpretazioni, l'unica via da seguire per risolvere il problema era di assicurarsi anzitutto dell'identità delle due serie di prodotti; perciò inviai al prof. Tiffeneau un campione del mio prodotto derivante dal glicole dell'anelolo, invitandolo a ripetere su di esso la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty; e lui gentilmente mi trasmise un po' del suo prodotto sul quale ripetei io stesso la reazione. I due prodotti naturalmente dettero ai due sperimentatori lo stesso risultato, cioè la reazione idrossamica comprovante l'identità, come mi confermò per lettera il Tiffeneau. Rimaneva perciò da sperimentare la stessa reazione sull'anisilchetone, preparandolo con altri metodi. Preparai

(1) Per comodo del lettore e risparmiargli la noia del confronto trascrivo quanto allora scrissi.

Rend. Linc., 1908, pag. 262. « La reazione Angeli-Rimini coll'acido idrossilaminico del Piloty ha luogo in modo incompleto perchè una parte dell'aldeide si resinifica coll'alcali adoperato. *Nel residuo, separato il sale di rame dell'acido idrossamico, si può mediante la semicarbazide recuperare l'aldeide inalterata e questa ha le proprietà del composto primitivo e sottoponendola di nuovo alla reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty si ha nuovamente una seconda porzione di sale di rame, resine ed aldeide inalterata che dà una nuova porzione di semicarbazone.....* », e ribadisco la stessa cosa a pag. 265 nella descrizione delle esperienze. Ho fatto precisamente quello che il mio mentore suggerisce, ma la libidine di critica gli esalta e confonde il cervello e non capisce che scrivendo quanto segue demolisce se stesso: « Ognuno vede che per potersi (?) venire alla conclusione che Balbiano ha già fatto delle sue esperienze, la reazione Angeli-Rimini non andava applicata solo all'olio che si recupera per estrazione con etere dopo un primo trattamento con acido di Piloty, ma principalmente al prodotto carbonilico ricavabile dall'idrolisi del semicarbazone fondente a 175-176°. *Solo avendo reazione positiva su questo prodotto si sarebbe potuto legittimamente affermare che il composto carbonilico a cui corrisponde un tal semicarbazone è un aldeide.....* ». Ripeto, il mio critico suggerisce appunto quello che ho fatto e dando tale suggerimento è caduto nel ridicolo e nel caso speciale di un allievo al proprio maestro la cosa prende un aspetto ancora più antipatico che fa pensare al detto schopenhaueriano « più imparo a conoscere gli uomini, più amo i cani ».

(2) Compt. Rend., 1910.

perciò questo prodotto col processo di H \ddot{o} ring ⁽¹⁾ che ha per punto di partenza il bibromoanetolo



e dal semicarbazone, depurato per successive cristallizzazioni dall'alcool e dal p. f. 175-176°; rimisi in libertà il chetone. Questo chetone si comportò nella reazione Angeli-Rimini col reattivo del Piloty esattamente come il composto ottenuto colla disidratazione del glicole dell'anetolo. Il collega prof. Angeli, dietro mia preghiera, mi mandò gentilmente un piccolo campione, pochi centigrammi di un suo preparato dell'ossima dell'anisilchetone del Wallach, dal quale composto rimisi in libertà il chetone e gli rimandai qualche milligrammo del sale ramico dell'acido idrossamico ottenuto col reattivo del Piloty e dal residuo potei isolare qualche milligrammo del semicarbazone p. f. 175-176°.

L'esperienza comparativa insegna perciò che anche l'anisilchetone, preparato con due procedimenti differenti, dà la reazione Angeli-Rimini con l'acido del Piloty epperò detta reazione non può più ritenersi come caratteristica e distintiva delle aldeidi.

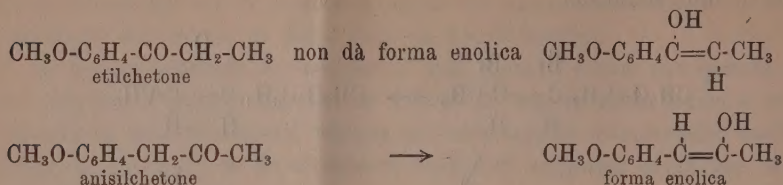
Rimaneva però un punto non chiarito nella controversia ed era che il chetone isomero, $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, preparato per azione dell'idrato potassico sciolto in alcool sul dibromoanetolo, non dava la reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, come ho scritto nella mia Nota ⁽²⁾, fatto che posso anche ora riconfermare. La mancanza di detta reazione mi dà la chiave dell'interpretazione del fenomeno e potrà forse suggerire al mio collaboratore e critico qualche riflessione che lo renda cauto nel pubblicare nella Gazzetta chimica italiana la parte sperimentale della sua critica.

Si sa che la catena *allilica* $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ si trasforma in catena *propenilica* $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ per azione degli alcali, ma che finora non si è riusciti a produrre la trasformazione inversa. Or bene la spiegazione che pel momento mi pare la più razionale per interpretare il comportamento differente dei due chetoni isomeri stia appunto nel fatto che l'anisilchetone possa esistere o trasformarsi parzialmente nella forma *enolica*, mentre il

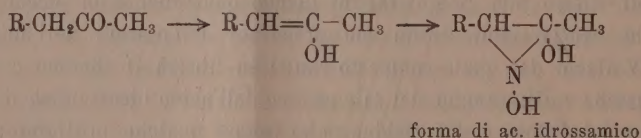
⁽¹⁾ Berl. ber., t. 33, 3477 (1905).

⁽²⁾ Rend. Lincei, 1907, pag. 480.

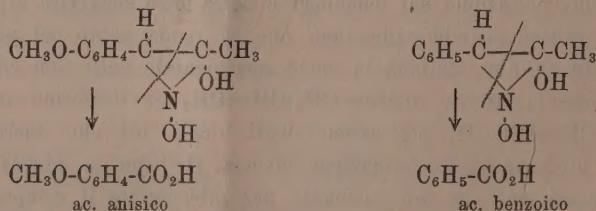
chetone etilico non possa esistere o trasformarsi nella detta forma tautomera



Allora si spiegherebbe come nel caso dell'etilchetone manchi la reazione Angeli-Rimini, mentre nel caso della forma enolica il nitrossile $\text{N}-\text{OH}$, messo in libertà dall'acido del Piloty mediante l'alcali, si addiziona al doppio legame e formi un composto a funzione di acido idrossamico, che dà le note reazioni del sale di rame e la colorazione rosso-viola del sale ferrico, secondo i seguenti schemi:



Ho esteso per ora la reazione Angeli-Rimini al benzilmetilacetone $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ e da esso per mezzo dell'acido del Piloty, ho ottenuto il composto idrossamico, che ho analizzato sotto forma di sale ramico (¹). Gr. 1 di chetone mi dettero circa gr. 0,15 di sale ramico. L'idrolisi, mediante acido cloridrico o solforico, diluiti, del sale ramico mi ha dato acido benzoico e sostanze resinose, precisamente come l'idrolisi del sale ramico dell'anisilchetone mi dette ac. anisico, sostanze resinose e quel composto $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4$ di cui non ho ancora stabilito la natura. La formazione di questi due acidi si spiega in modo facile e chiaro



Mi propongo per avvalorare la mia interpretazione di estendere lo studio al chetone isomero $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, pel quale composto si deve prevedere

(¹) Per l'analisi di questo sale si devono prendere precauzioni speciali perchè al riscaldamento deflagra. È una polvere microcristallina di color verde-cromo.

la mancanza della reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty, come ho ripetutamente dimostrato non darla il chetone $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Riassumendo quindi le diverse fasi della controversia col prof. Tiffeneau devo concludere che la mia prima interpretazione della costituzione *aldeidica* dei prodotti di disidratazione dei glicoli dell'anelolo non trova più la base granitica che ritenevo, e con me tutti i chimici, avesse quando l'emisi, perchè ho dovuto convincermi sperimentalmente che la reazione Angeli-Rimini con l'acido del Piloty viene data anche da alcuni *chetoni* nella loro forma enolica.

Non avrei reso di pubblica ragione queste ricerche ancora incomplete perchè manca la dimostrazione sperimentale comprovante che il composto di disidratazione del glicole sia una miscela delle due forme tautomere dell'anisilchetone, oppure se la forma enolica prenda origine dall'eccesso di idrato potassico nella reazione Angeli-Rimini, ma la pubblicazione del mio collaboratore rese necessaria una risposta immediata.

Chimica. — *Localizzazione e distribuzione dell'essenza nella Seseli Bocconi e nel Crithmum maritimum* Linn. ⁽¹⁾.

Nota di L. FRANCESCONI ed E. SERNAGIOTTO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Come già abbiamo fatto per un'altra pianta ad essenza, da noi studiata, il *Bupleurum fruticosum*, e come è nostra intenzione fare anche per le altre che eventualmente ci sarà dato di studiare, anche di queste abbiamo voluto fare un breve studio microchimico, per renderci conto della localizzazione delle essenze, che noi stiamo studiando, nelle piante e del suo modo di passare da organo ad organo.

La *Seseli Bocconi* è un'Ombrellifera (Orbisettile).

Pianta a caule suffrutescente alla base, con foglie ternate, decomposte in lacinie lineari lanceolate, le più giovani carnosette, le più vecchie subcoriacee, colle vagine peziolari estreme quasi afile, ombrelle 8-10 radiate, gli involucretti con foglioline libere più brevi dell'ombrella, con frutti oblungi, più grossi sui gioghi. carenati.

La radice che si conficca nelle commessure delle roccie, è grassa; ha molti ceppi lunghi da 30 a 50 cm., ascendenti, eretti, cilindrici, striati, suffrutescenti alla base, colle vagine e coi residui dei picciuoli vecchi e giovani adunati alla base. Il caule è poco e raramente ramificato, con rami alterni, raramente alcuni opposti. Le foglie inferiori più o meno picciolate,

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R.^a Università di Cagliari.

decomposte in tre lacinie o tre volte tripartite, in lacinie profondamente bi o tripartite o bi-trifide, con laciniette lineari, lanceolate, piane uninervie, larghe due a quattro millimetri, intere, con apice acuto od ottuso. Le foglie caulinarie mediane sono più brevemente picciolate, o attaccate colla vagina peziolare, meno divise in laciniette, un poco più stretta, le vagine peziolari superiori terminano in laminetta fogliacea piccola, tripartita nel senso della lunghezza, o indivisa, a volte mancante.

I picciuoli delle foglie più basse sono cilindrici, gli altri in forma di passaggio, canaliculati, tutti striati, le vagine peziolari amplessicauli, le più alte più concave e spesso un poco più larghe e più lunghe.

Le ombrelle hanno grossi pedicelli, sono all'estremità del caule e sui rami terminali, apposite foglie, ramificate poi in ramificazione primaria, per la divisione dell'estremità del caule.

Gli involucri sono nulli o mono-tetrafillati, con foglioline brevi, triangolari, submembranose, molto più brevi dell'ombrella.

Gli involucretti con foglioline strettamente lanceolate, o lineari, acuminate, più lunghe dei raggi delle ombrellette.

Le ombrellette hanno 10-20 fiori. Calici con denti triangolari, brevi, petali bianchi o rosei, glabri o un poco pubescenti sul dorso. Stami glabri, antere gialle. I pedicelli fruttiferi quasi eguali o una volta e mezzo più lunghi del frutto, gli interni più brevi. Frutto oblungo, con gioghi carenati, grassetti, acuti, con vallecole munite di una vitta; la faccia su cui si attacca il carpoforo munita di due vitte. Gli stili solo divergenti o flessibili, circa della lunghezza dello stilipodio.

La pianta è erba glaucescente, variabile, o glabra fino alle ombrellette, o con cauli superiormente e con le ombrellette leggermente pubescenti. I frutti anche più giovani, sono glabri o pulverosi.

Vive nelle rocce, in località piuttosto calde. Noi la trovammo in grande abbondanza nell'isola di Carloforte (Sardegna), in una località detta Tacche bianche, di fronte all'isola Piana, dove vive sopra delle trachiti nude, a picco sul mare.

Sinonimie: *Bubon siculus* Spr.; *Crithmum siculum* Boccon.

Localizzazione dell'essenza nelle piante verdi aeree.

Foglia. — Nella foglia abbiamo esaminato separatamente le laciniette estreme, quelle su cui si inseriscono queste ed il picciuolo.

Laciniette estreme. La sezione di queste laciniette va dalla forma a cuore, verso alla base, ad una forma più compressa, munita di un solco profondo sulla pagina superiore, cui corrisponde una carenetta nella pagina inferiore, verso l'estremità del lembo.

L'epidermide è fortemente cutinizzata, glabra, con piccole cellule rettangolari, spesso in due assise. La struttura dei due tessuti fondamentali, che sono caratteristici per le foglie, il parenchima a palizzata ed il paren-

chima lasso, sono in questa foglia assai poco differenziati, trattandosi anche di una foglia piuttosto grassa, ed il palizzata, che si trova naturalmente alla pagina superiore del lembo, si distingue solo per una maggiore lunghezza degli elementi e per una maggiore compattezza.

I due tessuti si incontrano e si confondono lungo i margini fogliari, che sono grossi e arrotondati.

Il mesofillo è formato da grandi elementi, con parete cellulosa poco ispessita, privi per lo più di cloroplasti, costituenti un tessuto che ha lo aspetto di un tessuto midollare molto giovane.

In questo parenchima sono immersi i fasci, a decorrenza parallela alla nervatura mediana, dei quali uno, il quale si trova in corrispondenza della careneta della pagina inferiore, è il più importante, e gli altri, di minore grandezza, si trovano nei due lobi che si vengono a delineare nella foglia dal solco mediano. Questi hanno, nella regione rivolta in basso, il floema, un grande vaso di sezione circolare od ovale, circondato da piccole cellule rettangolari, che formano come una specie di guaina.

Le cellule epidermiche danno di raro la reazione dell'essenza e solo saltuariamente, e pure assai poco marcata la dà il tessuto lasso. Il palizzata reagisce più fortemente. Manca la reazione nel tessuto centrale.

Questa però è molto manifesta e nettissima nei tre grandi vasi summenzionati, in cui spesso tutta la luce è riempita dall'essenza, che per lo più si dispone in goccioline più o meno grosse lungo le pareti.

Lacinie di ordine precedente. — Le laciniette che abbiamo preso in esame, rappresentano la terza divisione della foglia. Esse si raggruppano, tre alla volta, sopra altre lacinie di ordine quindi inferiore, che hanno una struttura un poco diversa, e che si riuniscono a lor volta in altre, le quali si inseriscono sopra il picciuolo e con questo sul caule.

In queste lacinie di ordine inferiore, il numero dei vasi è minore della somma dei vasi i quali si trovano nelle tre lacinie che da esse si distaccano. Infatti essi sono per lo più in numero che va da 5 a 7.

Si vede quindi che nella ramificazione delle foglie, alcuni dei vasi si ramificano. La struttura di essi vasi è però la stessa, così pure la loro ubicazione rispetto ai tessuti fogliari. La sezione è però un poco più arrotondata, dovendo ogni lobo portare, anzichè un solo vaso, due o tre.

Picciuolo. — Il picciuolo, col quale la foglia si attacca al caule, ha una struttura del tutto differente. La sua sezione è quasi circolare, un poco compressa dalla parte affacciata al caule stesso. Il tessuto fondamentale è del tutto simile a quello del mesofillo. L'epidermide è fortemente cutinizzata e formata anche di parecchi strati di cellule a parete ispessita. Sotto a questa si trova un piccolo strato parenchimatico a cellule clorofilliche.

Nel tessuto fondamentale sono immersi i fasci fibro-vascolari, in numero di 9-11, muniti di spessa guaina collenchimatica.

Essi sono disposti attorno ad una circonferenza concentrica colla sezione dell'organo.

Tra questo cerchio e l'epidermide stanno, per solito, in corrispondenza a ciascun fascio, dei grandi vasi, di struttura analoga a quelli delle foglie.

L'essenza si svela specialmente nello strato verde subepidermico, ma non in grande quantità, mentre è ben manifesta la reazione nei vasi caratteristici, dove si trova, come al solito, allo stato di goccioline, aderenti alle pareti. Pochissime ve ne sono nelle cellule epidermiche e solo saltuariamente. Anche nei vasi del sistema vascolare, specie nella regione del floema, si trovano dei sottili vasi, i quali danno le reazioni caratteristiche.

Caule. — Il caule ha una struttura normalissima, con netta differenziazione del cilindro corticale e del cilindro centrale; tra i due esiste una vera e propria guaina, formata dai fasci fibrovascolari, e dall'insieme delle loro guaine collenchimatiche. Il cilindro corticale ha le cellule immediatamente subepidermiche verdi ed in esse, a profondità variabile, si trovano dei vasi, alternati, grandi e piccoli, di struttura del tutto simile a quella già riscontrata per i vasi delle altre parti verdi aeree.

In essi specialmente si svela la presenza di goccioline di essenza, lungo le pareti. Un poco di questa si trova pure nella regione verde subcorticale, dove però non è abbondante.

Anche in questo caso vi sono dei piccoli vasi che decorrono nei fasci fibro-vascolari e che danno la reazione delle essenze. In complesso però la pianta non è molto ricca di essenza.

A differenza di quanto si osserva in molte altre, manca nelle cellule epidermiche, e non è molto evidente in tutti i tessuti verdi.

La pianta però è fornita di un vero sistema circolatorio dell'essenza stessa, ed esso è costituito dai ricordati vasi, i quali decorrono regolarmente secondo l'asse maggiore della pianta, mantenendosi paralleli per lunghi tratti.

Il *Crithmum maritimum* è un'Ombrellifera (Orbisettile).

Pianta a radice multipla, con cauli da 10 a 20 cm. cilindrici, striati, alternatamente ramificati o semplici, ascendenti ed eretti, a volte flessuosi, alla base legnosi.

Foglie inferiori picciolate, picciuoli cilindrici, canaliculati, dilatati alla base in vagina membranosa ai lati.

Ombrellule multiflore, tutte fertili. Involuceri ed involucelluli con foglioline acute, brevemente acuminate e prima lanceolate, molto più brevi delle ombrelle, le altre oblunghe, parimente lanceolate, poco più brevi dell'ombrelletta.

Calice con margine ridotto, petali subrotondi, integri, involuti, con lacinia obovata. Frutto ovat-elittico, col perimetro della sezione trasversale suborbicolare, pericarpio spugnoso. Il mericarpio ha cinque gioghi, acuti, i

lateralmente marginanti, vallecicole senza vitte, l'albume semicilindrico, libero, con molte vitte. Il carpoforo solo bipartito.

I pedicelli fruttiferi lunghi quanto il frutto o poco più brevi. Stili con stilipodi alquanto più brevi, un poco divergenti, conici.

Erba salsia, giallo-verde, glabra, frutescente alla base. Foglie grasse, le inferiori ternate, le superiori ternate e trisetate, le lacinie in segmenti strettamente lanceolate. Gli involucri con foglioline lanceolate, integre. Fiori verdognoli o giallo-verdi.

Foglia. — Esame delle lacinie estreme. Le lacinie estreme della foglia sono carnosette, la loro sezione trasversale è allungata, presentante una carena sulla pagina inferiore del lembo, in corrispondenza della nervatura mediana.

L'epidermide delle due faccie è formata da un solo strato di cellule piatte, di sezione rettangolare, a membrana fortemente ispessita, ricoperta da una cutina piuttosto spessa.

I tessuti fondamentali, il palizzata ed il tessuto lasso, sono molto poco diversi tra loro, giacchè il secondo è compatto quanto il primo, nè ha le abbondanti lacune che caratterizzano per solito questo tessuto.

I due strati sono separati da un tessuto fondamentale, piuttosto lasso, con cellule a clorofilla. Sui bordi del lembo, arrotondati ed ingrossati, i due tessuti verdi si riuniscono. Il sistema vascolare è immerso nel mesofillo.

La struttura della foglia, in queste lacinie, si avvicina molto a quelle delle foglie bilaterali.

Il sistema vascolare è formato da una nervatura principale, da cui si staccano poi delle altre nervature secondarie, le quali decorrono per lunghi tratti parallele alla nervatura principale.

In corrispondenza di questa, vi è la già indicata carena nella pagina inferiore, anzi si nota che ad essa corrisponde, anzichè il tessuto verde, un cordone collenchimatico, il quale è separato dalla nervatura mediana da un canaletto a sezione rotonda od ovale, che ha le pareti formate da piccole cavità. Come questi ve ne sono altri due, che decorrono vicino ai margini del lembo, immediatamente sotto ai tessuti verdi.

La reazione dell'essenza si nota, con notevole intensità, diffusa in tutti i tessuti verdi subepidermici. Non è presentata che raramente e sporadicamente dalle cellule epidermiche, immediatamente poste sotto alla cutina. Non è presentata menomamente da tessuto centrale della foglia.

Nei fasci fibrovascolari si trovano dei piccoli vasi in cui si nota la reazione positiva, che però è specialmente manifesta nei tre vasi già notati. In questi, come avviene per solito, l'essenza si dispone allo stato di gocciollette lungo le pareti.

La posizione di questi vasi e la positività della reazione è costante e regolare.

Nella ramificazione del lembo che precede le lacinie ora esaminato, la costituzione e la distribuzione dei tessuti è notevolmente diversa.

La sezione è quasi circolare, con un solco che guarda dalla parte verso il caule, ed una leggerissima costola dalla parte diametralmente opposta.

Il tessuto centrale non ha più clorofilla, ed ha l'aspetto di un tessuto acquifero o di riserva. Subito sotto all'epidermide vi è uno strato di parenchima a cellule verdi, sottile, compatto, interrotto, tratto tratto, da cordoni collenchimatici piuttosto sottili, cui corrisponde poi, verso il centro, subito fuori del tessuto verde, un vaso di sezione circolare od ovale, di struttura analoga a quella dei vasi fogliari. Il numero di questi vasi è notevole, giacchè a volte se ne contano da quattordici a sedici in una sola sezione. Il sistema vascolare è portato all'interno, verso il centro, dove costituisce tre fasci immersi nel tessuto centrale. La reazione dell'essenza vi ha minore intensità che non nelle lacinie estreme, tuttavia è marcata nella regione parenchimatrica subcorticale, nei vasi corrispondenti ai cordoni collenchimatici, ed in alcuni vasi dei fasci fibrovascolari.

Picciuolo. — La posizione che serve da picciuolo ha una struttura più complessa.

La maggior parte della sezione è formata da cellule a parete cellulosica, compresse fra loro, che costituiscono un tessuto fondamentale dell'organo. In questo sono immersi i fasci fibrovascolari, i quali stanno attorno ad un cerchio concentrico alla periferia della sezione stessa, e vi delimitano una specie di midollari. Sotto l'epidermide si trova il solito parenchima verde, che però è continuamente interrotto da cordoni collenchimatici, cui corrisponde verso l'interno dell'organo, un vaso di struttura analoga a quella dei vasi già descritti per gli altri membri. Alcuni però di questi cordoni, anzichè avere un vaso che loro corrisponda nel tessuto fondamentale, hanno il vaso nell'interno del cordone stesso, il quale funge così da guaina. L'epidermide, fortemente cutinizzata, ha cellule piccole, compresse. Le cellule epidermiche danno nettamente la reazione dell'essenza, come pure la danno tutte le regioni verdi, in cui anzi assume una notevole intensità.

Tutti i vasi periferici, sia quelli immersi nel tessuto collenchimatico, sia quelli che non lo sono, contengono notevole quantità di essenza. Le reazioni riescono pure positive per certi vasi nell'interno dei fasci fibrovascolari.

Caule. — Il caule ha epidermide fortemente ispessita, con un solo strato di cellule. Il cilindro corticale, ha solo un piccolo strato di cellule verdi, immediatamente sotto all'epidermide, sotto alla quale si trova però prima una intera guaina di cellule collenchimatiche o in via di suberizzazione.

Dopo il tessuto verde, vi è un tessuto abbondante, a cellule grandi, in grande numero vuote, con ufficio evidentemente meccanico. Verso la periferia, sotto al parenchima verde, in questo tessuto stanno immersi in numero notevole dei vasi analoghi perfettamente a quelli del picciuolo. Il cilindro cen-

trale dà una guaina, formata dai fasci e da cellule a parete fortemente ispessite che li accompagnano. Il centro del caule è un normale midollo.

L'essenza si trova nelle cellule epidermiche in quantità notevole, ed in alcune delle cellule del sottostante parenchima. Tutti i vasi che sono immersi in questo o che ne sono fuori, danno la reazione dell'essenza che si presenta colle solite goccioline. Nella regione più esterna del floema, nei fasci fibrovascolari, dà la reazione dell'essenza.

La stessa reazione è data pure da altri piccoli vasi che di questi fasci fanno parte.

In complesso, la quantità dell'essenza nella pianta non è molto grande. Essa si trova specialmente nelle regioni a funzione assimilatrice, non sempre nell'epidermide, manca nei tessuti che fungono da magazzino di riserva. Esiste un vero sistema circolatorio dell'essenza, costituito da vasi di non grande sezione, che decorrono regolarmente nella pianta, parallelamente all'asse principale, ma che pare non sbocchino all'esterno.

Tecnica microchimica seguita. — Le sezioni si fecero in verde, mediante inclusioni in midollo di sambuco, con un microtomo a mano, tipo Fiori-Koristka.

I preparati sono inclusi in gelatina glicerinata, che si presta assai bene per questi generi di lavori. Per le reazioni specifiche, rimandiamo alla Nota precedente, sul *Bupleurum fruticosum*.

Chimica. — *Essenza della Santolina.* *Santolina Chamaecyparissus* L. ⁽¹⁾. Nota I di L. FRANCESCONI e P. SCARAFÀ, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

La santolina *Chamaecyparissus* L. appartiene alla famiglia delle composite. Volgarmente è chiamata *Santolina*, *cipresso degli orti*, *crepolina*. È pianta perenne, suffrutticosa, medicamentosa, ornamentale, da piena terra.

Ha foglie completamente sviluppate, a denti lunghi al più due millimetri in 4 o 6 file ed in piani differenti. Fiori gialli o cedrini, in infiorescenze a capolino.

Cresce nei luoghi aridi, sassosi e, per lo più, calcarei, della regione mediterranea e submontana in Liguria, Toscana, presso Viterbo, nell'Abruzzo, nel Salernitano, in Sardegna, in Corsica e in Sicilia. Si coltiva nei giardini per fare i bordi alle macchie ornamentali.

Si moltiplica per seme e per talea. Odore penetrante.

È usata come insettifuga, specialmente per allontanare le tarme dagli abiti e dalla biancheria.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.

Localizzazione dell'essenza. — Lo studio della localizzazione fu fatto specialmente nel caule e nelle foglie fresche.

I preparati, tutti da materiale fresco, furono trattati con i soliti reattivi delle essenze: *Acido osmico*, in soluzione dall'1,5 al 3 %; *Soluzione di Fe Cl₃*; *Soluzione idroalcolica di Sudan III*. Con gli stessi reattivi si fecero saggi sull'essenza integrale estratta dalla pianta, a titolo di controllo.

Risultati migliori si ottengono con l'acido osmico, che per azione dell'essenza dà una caratteristica colorazione nera, dovuta alla precipitazione di osmio metallico.

Dalle osservazioni eseguite, risulta:

Il caule della santolina è di una struttura caratteristica, per l'abbondanza dei tessuti collenchimatici che contribuiscono a renderlo resistente. Il cilindro corticale è distinto da quello centrale da un cambio ben differenziato, decorrente fra due strati di cellule collenchimatiche, in cui sono immersi i fasci fibro-vascolari. Il cilindro corticale ha un'epidermide coperta da numerosissimi peli ramificati, pluricellulari, sterili per la massima parte.

Vi sono dei peli glandulari formati da grosse cellule a contenuto granulare, con goccioline oleose, sostenuti da cellule che sporgono alquanto dallo strato epidermico più estremo.

Questi peli si colorano intensamente con i reattivi indicati e fungono da ghiandole escrettrici. Se ne notano alcuni conservanti la forma di coppa, vuoti all'interno, costituiti cioè dalla sola membrana cellulare. Questi, naturalmente, non danno alcuna reazione.

L'epidermide è coperta da uno strato distinto di cutina, che ne segue tutte le anfrattuosità. Con i reattivi soliti la cutina assume una discreta colorazione, la quale, secondo lo Charabot, più che all'essenza è dovuta ai grassi contenuti nella cutina stessa.

Le cellule epidermiche, che hanno una membrana alquanto ispessita, e una sezione rettangolare, danno una reazione negli strati medi; nessuna reazione in quelli sottostanti, che non contengono essenza.

Nella regione floematica dei fasci vascolari, e in qualche raro caso anche nello xilema, si nota qualche areola che reagisce; probabilmente si tratta di vasi che contengono l'essenza. La reazione manca assolutamente nella zona del cambio.

Il cilindro centrale è formato di cellule collenchimatiche nella parte esterna e, nella interna, di cellule grandi e vuote costituenti un midollo ben distinto.

In complesso la quantità di essenza contenuta nel caule è piccola.

Al contrario l'essenza si trova in notevole quantità nelle foglie. Queste hanno una struttura piuttosto anormale. Non essendo laminari, i tessuti non sono così differenziati come nelle foglie ordinarie. Tuttavia si distingue in

esse un'epidermide, soprastante ad un tessuto a palizzata abbastanza ben definito, formato di cellule allungate e cilindriche, ricchissime di cloroplasti.

Sotto al tessuto a palizzata, verso il centro della foglia, comincia un parenchima lasso, spugnoso, a cellule irregolari, delimitanti delle cavità notevoli.

Tra questi tessuti sta il sistema vascolare, con nettissimi tubi a spirale e punteggiati, e con qualche tubo cribroso.

Le cellule epidermiche sono spesso fornite di peli sterili o glandulari. Queste cellule contengono moltissima essenza, a giudicarne dalla colorazione che assumono con i varî reattivi; colorazione intensa danno ancora le cellule del tessuto a palizzata; debole, invece, quelle del tessuto lasso sottostante.

Nella regione dei fasci fibro-vascolari si notano grandi zone, di solito allungate, parallele ai vasi stessi, piuttosto regolari nei contorni, e che danno le reazioni caratterizzanti l'essenza. Probabilmente si tratta di vasi escretori o circolatori, che sotto l'azione del rasoio sezionatore si dilatano, versando il contenuto; ed infatti in alcuni preparati, ottenuti senza che il rasoio toccasse i vasi, questi si sono notati colorati intensamente e con la caratteristica forma di vasi decorrenti a leggera spirale, con accrescimenti centripeti della membrana, di forma un po' dissimile da quella degli accrescimenti dei vasi comuni.

Probabilmente questi vasi di forma caratteristica costituiscono un sistema circolatorio speciale dell'essenza; non esclusivo, peraltro, perchè anche vasi comuni scalariformi danno le reazioni dell'essenza.

Riepilogando, l'essenza è localizzata specialmente nei tessuti epidermici e nel palizzata delle foglie, tessuto, come sappiamo, a funzione essenzialmente assimilatrice.

Estrazione della essenza. — Per l'estrazione della essenza si usava un comune alambicco della capacità di 15 litri circa.

Riempita la caldaia di Santolina, previamente tagliata, nei fusti, in frammenti grossolani, si aggiungeva acqua sino a due terzi di altezza del recipiente (circa 8 litri per 5 o 6 chilogrammi di Santolina). Il distillato lo si raccoglieva in una boccia fiorentina; durante l'estrazione si aggiungeva periodicamente acqua calda, sino all'esaurimento della pianta. L'ultima fu fatta invece in corrente di vapore, alla pressione di atmosfere $1 \frac{1}{2}$. L'estrazione avvenne in minor tempo, ma con identica resa.

La prima fu fatta nel febbraio del 1909. Da kg. 2 di santolina in piena vegetazione, si ottennero cc. $8 \frac{1}{4}$, pari a gr. 7 di essenza (resa $3,5 \text{ ‰}$): l'essenza si presentava con un colore giallo aranciato molto chiaro; insieme distillò una piccola quantità di paraffina in laminette bianche. In una seconda, eseguita nell'aprile su kg. 8 di santolina, si ottennero gr. 18 di essenza (resa $2,25 \text{ ‰}$). In una terza, dal 1° al 10 giugno, da 50 kg. di santolina, ben pulita ed esente da seccumi, ma non nel migliore periodo di

sviluppo, si ottennero 170 cc. di essenza, pari a 148 grammi (resa 2,96 ‰). L'essenza aveva gli stessi caratteri delle precedenti; peraltro si notò un aumento abbastanza rilevante nelle quantità di paraffina. Una quarta estrazione fu del luglio 1910; la santolina non aveva ancora fiorito, e si presentava rigogliosa e veramente bella. Da kg. 34 distillarono cc. 450 di essenza, pari a 400 grammi (resa 11,5 ‰); l'essenza era limpida, di un giallo cetrino chiaro, meno carico delle precedenti. La quantità di paraffina era ridotta al minimo. La santolina adoperata nelle precedenti estrezioni proveniva dai giardini di Cagliari, ed era quindi coltivata.

Finalmente una quinta, l'ultima, del settembre 1910, fu fatta su santolina selvatica di Laconi, alquanto magra, appassita e già fiorita; estratta con corrente di vapore, kg. 60 dettero cc. 140, pari a 119 grammi (resa 1,98 ‰) di essenza colorata in giallo aranciato molto carico, e quantità notevole di paraffina.

Caratteri fisici. — L'essenza greggia è colorata del giallo citrino pallido al giallo arancione più o meno carico, a seconda del periodo della vegetazione e della qualità della pianta. Prima di essere rettificata, manifesta un odore caratteristico, penetrante, ed irritante le mucose, odore che ricorda in parte quello della menta, ma che più somiglia a quello della canfora del Giappone. Ridistillata in corrente di vapore, si scolora, perde l'odore irritante disgustoso, per assumere più nettamente il canforico, che si rivela in special maniera sulla carta da filtro imbevuta di essenza. Così purificata, se ne eliminarono le tracce di umidità con solfato sodico secco, e se ne determinarono la densità ed i poteri rotatori specifici.

DATA della estrazione	Resa ‰		Peso sp. ridotto a 15°	POTERE ROTATORIO			
	in vol.	in peso		Dev.	Lung.	solv.	α_d —
Febbraio 1909. . .	4	3,5	0,8715	8°	20 cm	sol. al. cc. 9.12	16°.43
Aprile " . . .	2.60	2.25	0,8746	1.96	20 "	id. cc. 4.93	18°.04
Giugno " . . .	3.40	2.96	0,8704	10.15	10 "	integr.	11°.66
Luglio 1910	13.2	11.50	0,8732	20.3	20 " /	integr.	11°.74

Delle proprietà fisiche della essenza la densità si mantiene abbastanza costante nella santolina coltivata, durante l'intero periodo di vegetazione. Il potere rotatorio specifico che in soluzione alcoolica è diverso che nella essenza integrale, e varia colla diluizione raggiunge il valore più piccolo nel periodo di fioritura.

Emerge oltre a ciò una grande differenza nel rendimento in essenza fra la santolina del luglio e quella degli altri periodi di vegetazione molto precedenti o successivi a quello di fioritura.

Il rendimento maggiore si ha prima di questo periodo, verosimilmente perchè l'essenza durante la fioritura trasmigra nei fiori dando luogo a prodotti di trasformazione necessari al metabolismo organico della pianta. A tal riguardo notiamo che da una estrazione fatta dai fiori, circa 5 chilogrammi, non si è ottenuta che una piccola quantità di essenza, 2 cc. appena, con i caratteri organolettici di quella delle foglie, tranne un colore più carico.

L'essenza distilla alla pressione ordinaria, per la maggior parte limpida, incolora, da 176° a 180°; poi viene colorata leggermente in giallo sino a 190°, e poi in giallo arancione sino a 250°. Resta indietro una sostanza nera peciosa.

A pressione ridotta invece ($H=15-20$ mm.), incomincia a distillare a 94° e passa per quattro quinti e in parti uguali da 94°-100° a 100°-108°; sempre incolora e di odore più gradevole, ma simile alla essenza integrale. Il rimanente da 108°-123°, giallognolo e di odore canforico, con piccola quantità da 123°-135°, aranciato e col medesimo odore. Rimane indietro piccola quantità di sostanza resinosa, gialla.

Sulla essenza integrale e su le due prime frazioni si determinarono le proprietà fisiche e si fecero i saggi chimici e le analisi.

	P_s	α_d	N° Sap.	N° Sap. ess. acetiteta
Essenza integrale	0,8704	— 11° 66	11.78	11.74
Fraz. 94-100°	0,8586	— 12° 23	9.718	9.71
" 100-108°	0,8767	— 7° 57	13.65	13.91

L'essenza integrale dà all'analisi $C\% = 84,24$, $H\% = 11,34$, mentre, delle due frazioni, la prima dà maggiore e la seconda minor contenuto dei due elementi.

L'acidità della essenza è nulla; l'indice di saponificazione denota piccola quantità di etere, che va ad accumularsi nelle frazioni a punto di ebullizione elevato; e la sua costanza dopo l'acetilazione indica assenza di alcool libero.

L'andamento delle proprietà fisiche si rivela meglio nel seguente quadro che si riferisce alla essenza estratta nel luglio 1910.

Si distillarono 300 grammi di essenza alla pressione di 15-20 mm., e si ottennero 6 frazioni ed un residuo (30 grammi) che, distillato in corrente di vapore d'acqua, die' un olio ed una resina solida.

FRAZIONI	Temperature distillazione	Colore	Quantità	Peso specif. a 15°	α_d
Integrale	($N_d=1,4722$)	giallo cetrino	300	0.8732	— 11.74°
1 ^a	94-97°	incolore	15	0.8456	— 10.76
2 ^a	97-98°	"	45	0.8496	— 12.41
3 ^a	98-107°	"	93	0.8622	— 9.76
4 ^a	107-108°	"	60	0.8736	— 6.70
5 ^a	108-109°	cetrino	36	0.8832	— 7.22
6 ^a	109-111°	"	12	0.8951	— 13.40
Residuo	—	giallo	30	0.9538	— 18.57
			↓ olio	0.9344	— 32.21

Le singole frazioni vennero pure analizzate per un indizio della qualità e distribuzione dei vari componenti. Si trovò che nelle prime la composizione centesimale si avvicina a quella dei terpeni, con un contenuto superiore a 85 % del Carbonio e del 12 % di Idrogeno; mentre nelle successive il Carbonio discende a 78-77 % e l'Idrogeno a 11,5 % in media, indicando presenza di composti ossigenati idroaromatici.

Inoltre da alcune prove fatte a complemento delle precedenti risulta assenza di fenoli liberi e presenza di composti carbonilici chetonici.

Riassumendo, l'essenza della Santolina *Chamaecy parissus* contiene terpeni che si accumula nelle prime frazioni; l'etere di un alcool ad uno o più composti carbonilici. Lo studio di questi componenti sarà esposto nella Nota successiva.

Chimica. — *Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici* ⁽¹⁾. Nota di G. CALCAGNI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dopo lo studio di Ostwald ⁽²⁾ sulla grandezza di affinità degli acidi in generale, nessun'altro, per quanto sappia, ha cercato di determinare quale parte prendesse nelle reazioni l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi organici.

È noto che la sostituzione di gruppi negativi ad atomi di idrogeno negli acidi aumenta la forza di questi; infatti la costante dissociazione assume valori sempre più elevati a mano a mano che crescono gli aggruppamenti negativi nella molecola. Anzi l'entrata di gruppi negativi anche in sostanze diverse dagli acidi conferisce un comportamento speciale agli idrogeni non sostituiti, cioè essi sono capaci di scambiarsi con un metallo. A queste sostanze è stato dato il nome di pseudoacidi da Hantzsch, il quale ha ammesso che in esse si presenti un fenomeno di desmotropia nel senso delle formole:



Finchè si sostituiscono gli atomi d'idrogeno in un acido organico con gruppi negativi diversi dagli OH, per es.: Cl, Br, NO₂ ecc., allora è facile comprendere che la loro azione si debba limitare a rinforzare la dissociazione dell'H carbossilico, o, tutto al più, a conferire proprietà acida ad un altro idrogeno della molecola. Ma quando introduciamo in un acido un OH, è evidente che l'idrogeno di questo già si trova nelle condizioni di scambiarsi con un metallo non solo, ma di passare anche allo stato di ione. Quindi oltre ad esercitare un'azione sull'H carbossilico, potrebbe a sua volta subire una identica azione; e mentre gli alcoli non sono capaci di mandare ioni H in soluzione, infatti non conducono la corrente elettrica, potrebbe ciò accadere quando si trovassero gli ossidrili alcoolici in una molecola in presenza di carbossili. Che i carbossili siano capaci di agire in questo senso lo dimostra il fatto che persino le immidi di acidi bibasici che hanno l'aggruppamento $\begin{array}{c} \text{—CO} \\ \text{—CO} \end{array} > NH$, possono sostituire l'H del gruppo NH con un metallo.

Perciò era importante esaminare il comportamento di questi acidi verso le diverse basi; nessun metodo poteva servire bene come quello della conducibilità elettrica misurata a diverse diluizioni durante la neutralizzazione del-

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

⁽²⁾ Zeit. f. phys. Ch. 3, 170, 241, 369.

l'acido. La prima base adoperata per questo scopo è stata l'ammoniaca, base monoacida e debole, perchè più manifeste fossero le discontinuità sulle curve di neutralizzazione. Infatti nel caso di un acido monobasico dopo la formazione di un sale neutro, l'aumento successivo della base non apporterà forti aumenti della conducibilità, poichè la base è capace di dare pochi ioni OH' . Ma è nostra intenzione di adoperare qualche altra base più debole e biacida come per es. $\text{Be}(\text{OH})_2$, la quale già è stata adoperata per l'acido lattico ⁽¹⁾ che si dimostrò verso di essa come un acido bibasico.

Le posizioni che gli ossidrili possono assumere sono diversissime: possono far parte di un gruppo alcoolico primario, o secondario, o terziario; possono essere più o meno vicino al gruppo carbossilico e perciò subire più o meno la sua azione; possono essere compresi fra più gruppi carbossilici come negli acidi malico, tartarico, citrico ecc. Perciò noi abbiamo creduto opportuno considerare separatamente tutti questi singoli casi, per arrivare a generalizzazioni più complete.

Ma il nostro esame si è esteso anche alla possibilità di titolare questi acidi con una base forte come la KOH , adoperando come indicatore la fenoltaleina. Perciò di tutti quegli acidi, che abbiamo potuto avere allo stato solido perfettamente puri e anidri, sono state preparate le soluzioni per pesata diretta e poi accuratamente controllate per titolazione con KOH .

Le norme osservate nella preparazione delle soluzioni sono quelle seguite già da uno di noi (l. c.).

La normalità degli acidi era calcolata esclusivamente in base al numero di carbossili contenuti nella molecola, per rendere il calcolo più semplice. Dopo la completa neutralizzazione si misuravano anche altre soluzioni con forti eccessi di NH_3 per seguire oltre quel punto la curva e osservare se presentasse o no altre discontinuità.

Di ogni soluzione veniva misurata la conducibilità per cinque diluizioni successive (nelle tabelle $v=1$ si riferisce alla diluizione di partenza). Le misure furono fatte a 25° ; le conducibilità sono le specifiche moltiplicate per 10^3 . Nelle rappresentazioni grafiche si sono prese come ascisse le concentrazioni in molecole di NH_3 per una molecola di acido e come ordinate le conducibilità specifiche.

In questo primo lavoro esponiamo i risultati ottenuti nella graduale neutralizzazione degli acidi glicolico, lattico, α -ossibutirrico, ossisobutirrico, malico, tartarico, e citrico con l'ammoniaca. Essi sono raccolti nelle seguenti tabelle e diagrammi:

⁽¹⁾ Acc. Lineei, vol. XIX, serie 5^a, 2° sem., pag. 229, 1910.

TABELLA I.

Conducibilità specifiche. Acido glicolico + NH₃.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,5847	0,4073	0,2794	0,1871	0,1187
2	0,1333	0,5222	0,3559	0,2473	0,1695	0,1084
3	0,2667	0,5895	0,3652	0,2364	0,1574	0,09962
4	0,5333	0,8710	0,4799	0,2686	0,1582	0,09228
5	0,8000	1,230	0,6473	0,3394	0,1828	0,09685
6	1	1,507	0,7813	0,4126	0,2090	0,1099
7	1,200	1,583	0,8231	0,4373	0,2315	0,1232
8	1,467	1,571	0,8298	0,4355	0,2386	0,1299
9	1,734	1,590	0,8298	0,4408	0,2386	0,1311
10	1,867	1,577	0,8265	0,4350	0,2355	0,1268
11	2	1,589	0,8348	0,4444	0,2427	0,1329
12	2,134	1,575	0,8298	0,4426	0,2416	0,1336
13	2,400	1,590	0,8399	0,4444	0,2417	0,1330
14	2,534	1,596	0,8365	0,4408	0,2355	0,1274

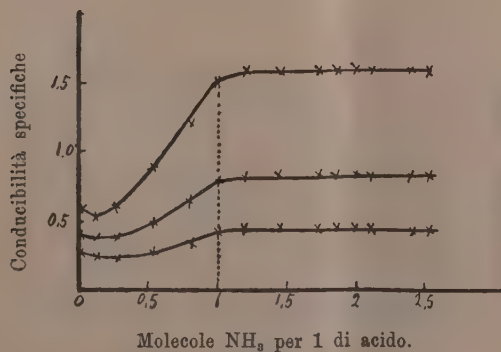


FIG. 1.

TABELLA II.

Conducibilità specifiche. Acido lattico + NH₃.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,7401	0,5268	0,3615	0,2343	0,1372
2	0,1333	0,6559	0,4572	0,3195	0,2112	0,1208
3	0,2667	0,6375	0,4211	0,2830	0,1895	0,1114
4	0,5333	0,8402	0,4762	0,2792	0,1640	0,09341
5	0,8000	1,163	0,6176	0,3333	0,1808	0,09761
6	1	1,420	0,7384	0,3842	0,1971	0,1024
7	1,200	1,539	0,7904	0,4131	0,2194	0,1163
8	1,467	1,533	0,7969	0,4181	0,2327	0,1215
9	1,734	1,568	0,8168	0,4300	0,2258	0,1202
10	1,867	1,571	0,8200	0,4287	0,2294	0,1225
11	2	1,584	0,8235	0,4334	0,2304	0,1242
12	2,134	1,575	0,8233	0,4317	0,2344	0,1243
13	2,400	1,610	0,8335	0,4392	0,2347	0,1255
14	2,534	1,604	0,8402	0,4440	0,2365	0,1280

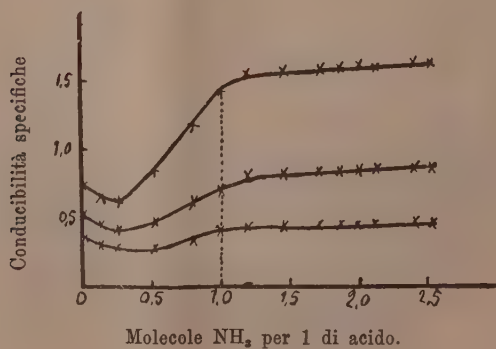


FIG. 2.

TABELLA III.

Conducibilità specifiche. Acido α -ossibutirrico + NH_3 .

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,8380	0,5589	0,3540	0,2275	0,1342
2	0,1833	0,6748	0,4582	0,2986	0,1919	0,1124
3	0,2667	0,6498	0,4140	0,2649	0,1708	0,1053
4	0,5333	0,8413	0,4663	0,2643	0,1550	0,09135
5	0,8000	1,139	0,6001	0,3154	0,1631	0,09060
6	1	1,378	0,7139	0,3671	0,1896	0,09975
7	1,200	1,464	0,7595	0,3949	0,2084	0,1102
8	1,467	1,504	0,7798	0,4074	0,2161	0,1176
9	1,734	1,621	0,8383	0,4394	0,2309	0,1292
10	1,867	(1,694)	(0,8828)	(0,4601)	0,2456	0,1287
11	2	(1,715)	(0,8997)	(0,4675)	0,2476	0,1317
12	2,134	1,501	0,7838	0,4132	0,2203	0,1172
13	2,400	1,564	0,8197	0,4298	0,2294	0,1229

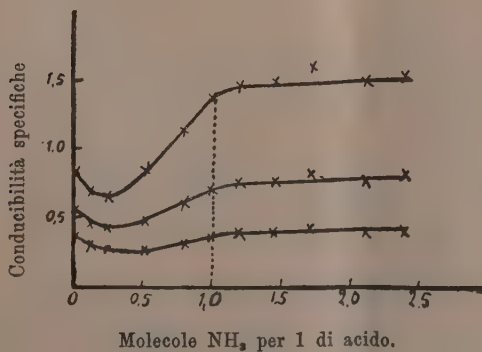


FIG. 3.

TABELLA IV.

Conducibilità specifiche. Acido isossibutirrico + NH₃.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,4472	0,3083	0,2086	0,1385	0,08752
2	0,1333	0,4049	0,2709	0,1842	0,1242	0,08136
3	0,2667	0,5007	0,2977	0,1863	0,1188	0,07580
4	0,5333	0,7992	0,4283	0,2351	0,1331	0,07801
5	0,8000	1,140	0,5918	0,3079	0,1635	0,08805
6	1	1,389	0,7143	0,3629	0,1874	0,09967
7	1,200	1,430	0,7391	0,3841	0,2033	0,1089
8	1,467	1,443	0,7469	0,3905	0,2110	0,1120
9	1,734	1,439	0,7540	0,3952	0,2110	0,1125
10	1,867	1,452	0,7563	0,3992	0,2129	0,1137
11	2	1,470	0,7695	0,4119	0,2226	0,1197
12	2,134	1,467	0,7681	0,4066	0,2246	0,1188
13	2,400	1,471	0,7695	0,4050	0,2149	0,1150
14	2,534	1,477	0,7686	0,4083	0,2214	0,1186

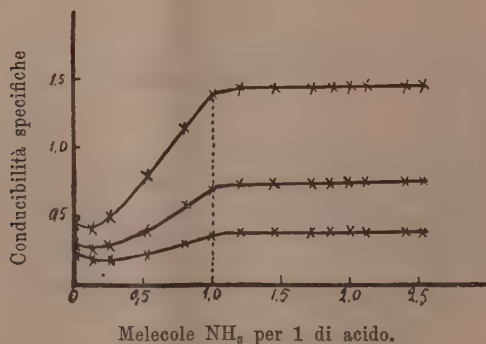


FIG. 4.

Zootecnia. — *Sul valore nutritivo del latte di Bufala e del latte di Vacca (ricerche chimiche)* ⁽¹⁾. Nota I di G. MAGINI, presentata dal Socio B. GRASSI.

Mentre le analisi chimiche fatte in Italia e fuori sul latte di Vacca sono abbastanza numerose, quelle fatte sul latte di Bufala sono assai scarse, e, per quanto riguarda l'Italia, non se ne possiedono che tre: la prima del Mariani (1889), la seconda del Pizzi (1894), la terza del Rimini (1900); il quale si è occupato anche dei latticini di Bufala.

In altra mia Nota ⁽²⁾ mi sono occupato del valore nutritivo della carne di Bufala, ed ora rendo conto di ricerche chimiche da me fatte sulla composizione del latte di Bufala, allevata nella campagna romana, sembrandomi argomento molto interessante in rapporto alla alimentazione della capitale, specialmente nel momento attuale.

Per mettere in confronto tra loro il latte di Bufala e quello di Vacca, ho anche fatto parallelamente delle ricerche chimiche sul latte di questa.

I campioni di Vacca ho presi nelle diverse vaccherie di Roma, mentre i campioni di Bufala li ho raccolti principalmente a Maccarese (tenuta di Rospigliosi), e nelle Paludi Pontine (tenuta di Caetani); qualche campione di Bufala l'ho acquistato anche nella latteria Serafini, Corso Vittorio Emanuele, 215.

I campioni di latte sui quali ho compiuto le mie ricerche, furono *venti* in tutto: cioè *dieci di Vacca e dieci di Bufala*, nei mesi di gennaio, marzo, maggio dell'anno corrente (1911).

Debbo notare innanzi tutto che il latte di Vacca è assai più fluido, quello di Bufala *più denso*, il che si osserva facilmente travasandolo da un recipiente in un altro; e ho potuto riscontrare che, come già ha notato il Tampelini, esso è ricco, ottimo, tanto in natura che preparato sotto forma di latticini (burro, formaggio, provature, ricotta, ecc.).

Le operazioni a cui ho sottoposto i vari campioni di latte di Vacca e di latte di Bufala sono state dirette a determinare:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio d'Istologia e fisiologia generale della R. Università di Roma. La *Bibliografia* si trova nella Nota II.

⁽²⁾ G. Magini, *Sull'allevamento dei Bufalini e sul valore nutritivo della loro carne in confronto con quella dei Bovini*. Rendiconti R. Accad. Lincei, luglio 1911.

- 1° la reazione;
- 2° il peso specifico;
- 3° l'acqua;
- 4° la caseina, e le altre sostanze albuminose;
- 5° il grasso;
- 6° lo zucchero (lattosio);
- 7° i sali (ceneri).

Ricordo qui le cifre che il König dà come media di 793 analisi di *latte di Vacca*:

Peso specifico	1031
Acqua	87.17 %
Albumina }	3.55 "
Caseina }	
Grassi	3.69 "
Lattosio	4.88 "
Sali	0.71 "

Lo stesso autore ha trovato che le *oscillazioni* tra un *minimum* e un *maximum* sarebbero le seguenti:

Latte di Vacca	Minimo	Massimo
Peso	1026	1037
Acqua	80.32 %	90.69 %
Albumina }	2.07 "	5.87 "
Caseina }		
Grasso	1.67 "	6.47 "
Zucchero	2.11 "	6.03 "
Sali	0.35 "	0.71 "

Mentre il latte vaccino, posto in vendita nelle città, che è un *miscuglio del latte di più animali*, ha, secondo il Voit, il König e il Gerber la seguente composizione:

%.	VOIT	KÖNIG	GERBER		GERBER Latte svizzero
			Estate	Inverno	
Acqua	87	87.4	89.4	88.5	86.02
Sostanze solide	12.9	12.6	10.06	11.5	13.7

Ed è con queste cifre che si debbono confrontare quelle da me ottenute, perchè i diversi campioni che io ho studiati, sia di latte bufalino che vaccino, sono stati sempre prelevati da vasi contenenti latte munto da varie

vacche, o da varie bufale, quindi sempre *latte misto*, proveniente cioè da diversi capi.

Inoltre debbo notare che il latte era sempre misto, non solo perchè proveniente da più capi vaccini, o da più capi bufalini, ma anche perchè i campioni venivano prelevati da vasi contenenti il latte della 1^a porzione della mungitura, della 2^a e della 3^a, e propriamente nelle identiche condizioni, nelle quali vien posto in commercio; e ciò per determinare la *composizione media*. Giacchè è ben noto che la composizione del latte varia di molto tra la 1^a, la 2^a, la 3^a porzione della mungitura, essendo la 1^a più ricca di acqua, la 2^a più ricca di grasso, la 3^a anche più ricca di grasso, ma con minore quantità di sostanze albuminoidi, come risulta chiaramente dalle determinazioni fatte da Hellrieger, e che qui riferisco:

	Acqua %	Sost. azotate	Grasso	Lattosio	Sali
1 ^a porzione . . .	91.56	2.14	1.43	4.10	0.71
2 ^a porzione . . .	90.11	2.37	2.37	4.50	0.76
3 ^a porzione . . .	88.96	2.06	4.10	4.06	0.76

Ho anche procurato di mescolare il latte del *mattino* con quello del *mezzodì* e con quello della *sera*, essendo conosciuto che la composizione del latte varia appunto anche colle ore della mungitura, come ha fatto rimarcare il König, il quale ha trovato:

	Acqua %	Sost. azotate	Grasso
Latte del <i>mattino</i> . . .	88.08	3.24	3.06
Latte del <i>mezzodì</i> . . .	87.44	3.26	3.87
Latte della <i>sera</i>	87.49	3.19	3.62

Nei vari campioni di latte, sia di Vacca che di Bufala, prelevati nel modo già detto, ho proceduto alla determinazione:

1°. Della *reazione*, mediante la carta di tornasole.

2°. Del *peso specifico* col *lattodensimetro* di Quevenne a 15° C.

3°. Per la determinazione in *via indiretta* del *residuo solido* e dell'*acqua*, dopo aver determinato la *quantità di grasso* coll'*aerometro* di Soxhlet, ho eseguito il computo colle ben note formole di Hallenke e Möslinger, usando la tabella di Trillich. Le cifre ottenute con questo metodo non sono scrupolosamente esatte, sebbene sufficienti quando si tratta (come in questi casi) di fare delle *analisi comparative*. Ma io non mi sono limitato a questo.

Ho proceduto, per maggior precisione, anche alla *determinazione diretta* del residuo solido e dell'acqua, mediante il seguente procedimento. Ho pe-

sato gr. 0.8 di latte in una capsuletta di platino; quindi scaldata questa con piccola fiamma di un becco Bunsen fino ad evaporazione completa dell'acqua, e cessando dal riscaldare, quando il residuo aveva acquistato un color giallo bruno. Ho quindi essiccato in stufetta di rame a 105° C., e dopo raffreddamento, ed essiccazione completa (in essiccatore ad acido solforico) proceduto alla pesata. La perdita in peso mi ha indicato la quantità d'acqua; ed ho riportato il tutto a 100 parti, ottenendo così il % di acqua e di solidi.

4°. Per la determinazione del *grasso* non ho usato l'*apparecchio estrattore* di Soxhlet, perchè complicatissimo, assai costoso, e non strettamente necessario per le mie ricerche, aventi carattere esclusivamente zootecnico; ma che generalmente si può dire indispensabile soltanto per perizie legali in casi di contestazioni. Ed è per questo che mi sono limitato a determinare la quantità del *grasso* per mezzo del *lattobutirrometro* di Marchand modificato da Salleron ⁽¹⁾, il quale, al pari degli altri butirrometri, è fondato sul principio, che se dopo l'aggiunta al latte di qualche goccia di liscivia di soda, lo si scuote con etere solforico, questo discioglie il grasso; e da tale miscela il grasso viene in gran parte separato sotto forma di una soluzione eterica concentrata, dopo l'aggiunta dell'alcool assoluto; infatti il grasso finisce per formare uno strato oleoso alla superficie del liquido, e dal volume di esso strato, mediante opportune correzioni, si calcola la quantità. I risultati sono assai attendibili, avvicinandosi di molto a quelli ottenuti mediante l'apparecchio di Soxhlet; quindi l'errore è trascurabile.

5°. Per la valutazione complessiva delle *sostanze albuminoidi* (caseina e albumina), ho determinato prima gli altri componenti, e calcolato le sostanze albuminoidi per differenza.

Tale metodo, semplice, e sufficiente per lo scopo prefissomi, l'ho preferito, anche per la rapidità di esecuzione, al metodo della determinazione diretta secondo il Ritthausen, fondato sulla proprietà delle sostanze albuminoidi di precipitare in presenza di solfato di rame e di liscivia di soda, o di potassa.

Quando, per motivi speciali, sia indispensabile la valutazione separata della caseina e dell'albumina, allora si ricorre, secondo il suggerimento di Sartori ⁽²⁾, al metodo di Hoppe-Seyler, modificato da Musso e Menozzi; ma anche ciò non era, allo scopo delle mie ricerche, necessario; ed è per ciò che ho calcolato complessivamente la caseina e l'albumina col metodo indiretto sopra esposto.

⁽¹⁾ È interessante, in proposito, il lavoro di Ballerio e Revelli: *Sui metodi proposti per determinare rapidamente i principali componenti del latte di Vacca* (Le stazioni sperimentali agrarie italiane, vol. XVIII, fascicolo II, anno 1890).

⁽²⁾ Sartori, *Analisi del latte*. Milano 1887.

6°. *Determinazione dello zucchero.* — Per la precisione, e la rapidità di esecuzione, ho preferito il metodo di Fehling usando il reattivo di questo autore, preparato secondo la formola di Pasteur ⁽¹⁾. Da molti anni io e i miei assistenti Chiarini e Sereni usiamo, nel mio Laboratorio, sempre la formola Pasteur, perchè il liquido Fehling è inalterabile, anche dopo lungo tempo che fu preparato.

Prima di trattare il latte col liquido di Fehling-Pasteur ho proceduto alla eliminazione della caseina, aggiungendo a 25 cm. cubici di latte tanta acqua distillata da raggiungere il volume di 100 cc.; poi aggiunto goccia a goccia dell'acido acetico assai diluito, che ha fatto precipitare la caseina; il precipitato si forma lentamente; dopo che si è compiuto, ho gettato il liquido sul filtro; e sul liquido filtrato ho proceduto alla determinazione del lattosio mediante la buretta graduata, piena del liquido in esame, da cui lo faceva cadere goccia a goccia in una sottostante capsula contenente il reattivo riscaldato con lampada.

7°. La *determinazione dei sali* (ceneri) l'ho sempre fatta nel modo seguente: In capsula di platino arroventata con fiamma a gas di becco Bunsen, poi raffreddata e pesata, ho posto 10 grammi di latte, quindi ho evaporato completamente; poi coperta con vetro la capsula stessa, l'ho portata al calor rosso con debole fiamma per la durata di 4 o 5 ore fino ad ottenere una cenere perfettamente bianca, la quale, dopo raffreddamento, ed essiccamento completo in essiccatore, veniva ogni volta accuratamente pesata.

I risultati analitici che ho avuto sul *latte di Vacca*, sono rappresentati dalle seguenti medie (*minimum* e *maximum*):

Acqua %	86.20 ÷ 87.40
Solidi %	13.80 ÷ 12.60
"	Sostanze albuminoidi	3.48 ÷ 3.56
"	Grassi	3.54 ÷ 3.66
"	Lattosio	4.80 ÷ 4.90
"	Sali	0.70 ÷ 0.80

La *reazione* fu per lo più *alcalina*, ma talora anche *amficrotica*.

Il *peso specifico* oscillò tra un *minimum* di 1,028 ed un *maximum* di 1,030.

I risultati analitici da me ottenuti sul *latte di Bufala* sono rappresentati dalle seguenti medie (*minimum* e *maximum*):

(¹) Liquido Fehling secondo la formola Pasteur:

Soda	gr. 130	Potassa	gr. 80
Acido tartarico " 105		Solf. rame cristall. " 40	

Aggiungi acqua distillata fino al volume di un litro.

Acqua %	81.25 ÷ 81.58
Solidi %	19.75 ÷ 18.42
"	Sostanze albuminose	3.65 ÷ 3.90
"	Grassi	8.20 ÷ 8.28
"	Lattosio	5.06 ÷ 5.20
"	Sali	0.80 ÷ 0.98

La reazione fu costantemente alcalina.

Il peso specifico variò da un minimum di 1,0330 ad un maximum di 1,0335.

Ecco ora, per comodità del lettore, riassunti in un quadro comparativo i risultati analitici del latte di Vacca (medie di König su 793 analisi, e medie di Magini su 10 analisi), ed i risultati analitici del latte di Bufala, di Becquerel e Vernois, di Bovesco, di Fleischmann, di Strohmer, di Schrodtt, di Papel e Richmond, di Pizzi, di D'Abzac, di Rimini, di Magini:

LATTE DI VACCA			LATTE DI BUFALA											
%	König	Magini	Becquerel e Vernois	Bovesco	Bovesco	Fleischmann	Strohmer	Schrodt	Fleischmann	Papel e Richmond	Pizzi	D'Abzac	Rimini	Magini
Acqua	87.17	86.20 86.40	80.64	79.97	79.78	84.23	81.67	83.75	81.75	84.10	82.20	81.05	81.565	81.25 81.58
Grassi	3.69	3.54 3.66	8.45	6.12	8.04	6.69	9.02	7.22	8.23	5.56	7.95	7.93	8.275	8.20 8.28
Caseina	3.55	3.48	4.247	7.36	7.06	8.224	3.99	3.65	4.29	3.26	4.13	4.00	3.629	3.65 3.90
Albumina		3.58	1.80	0.25	0.37				3.24	4.75			0.732	
Lattosio	4.88	4.80 4.90	4.518	4.76	3.93	—	4.50	4.568	4.478	3.24		4.75	5.18	5.057
Sali	0.71	0.70 0.80	0.845	1.04	0.82	0.856	0.77	0.744	0.764	0.85	0.97	0.79	0.86	0.80 0.98
Peso specifico a 15° C.	1031	1028 1030	—	—	—	—	1.0319	1.033	1.0339	1.0354	—	—	1.0335	1.0330 1.0335

Le mie analisi chimiche sul latte di Vacca concordano quasi perfettamente con quelle di König; mentre le mie analisi sul latte di Bufala si avvicinano assai più ai risultati ottenuti dal Rimini.

Da ciò una più ampia conferma del fatto, assai importante sia dal punto di vista economico, che da quello della alimentazione umana, che il valore

nutritivo del latte di Bufala è molto superiore a quello del latte di Vacca, non solo per la maggior sua ricchezza di grassi e di lattosio, ma anche perchè contiene, sebbene in più strette proporzioni, una maggior quantità di sostanze albuminoidi.

Il latte di Bufala in natura è un po' meno facilmente digeribile del latte di Vacca, ma esso è eccellente al gusto e digeribilissimo, sotto forma di *latticini*, come burro, provature, formaggio, ricotta, ecc. Non ho fatto ricerche sullo zucchero speciale detto *teoficosio* trovato da Pappel e Richmond nel latte di Bufala, creduto dapprima caratteristico di questo, mentre essi stessi trovarono dappoi che è assai incostante, e perciò di poco interesse scientifico, e di nessuna importanza per la zootecnica.

In conclusione le analisi chimiche dimostrano:

1°. Che il latte di Bufala, in confronto con quello di Vacca, è costantemente meno ricco di acqua.

2°. Che è più ricco di circa $\frac{1}{3}$ di grassi.

3°. Che è più ricco di sostanze albuminose.

4°. Che è più ricco di lattosio.

5°. Che in generale è meno mineralizzato.

6°. Che finalmente il latte di Bufala ha un valore nutritivo assai più elevato di quello di Vacca, e che quindi deve ritenersi come un alimento di primo ordine.

Anche da questo lato perciò, com'ebbi già occasione di rilevarlo nel mio studio sulla carne bufalina, è da augurarsi che nell'interesse della alimentazione della cittadinanza romana e del Lazio in genere, venga intensificato l'allevamento del bestiame bufalino nell'Agro romano.

Chimica-fisica. — *Ricerche chimico-fisiche sui liquidi animali.*

Nota VI. *Sulla reazione chimica della linfa* ⁽¹⁾. Nota del dottore G. QUAGLIARIELLO, presentata dal Corrisp. F. BOTTAZZI.

La reazione della linfa è indicata nei trattati di fisiologia e di chimica fisiologica come alcalina; ma, per quanto io sappia, ricerche dirette eseguite sia col metodo titrimetrico, sia con metodi atti a indagare la sua reazione attuale, non esistono.

Ho perciò fatto le seguenti determinazioni, in cui mi son servito di linfa di cane raccolta mediante fistola temporanea del dotto toracico. La linfa fu lasciata coagulare e le determinazioni furono eseguite sul siero.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia sperimentale della R. Università di Napoli.

Per la determinazione della reazione attuale mi son servito del metodo elettrometrico. Ho adoperato a tal uopo due elettrodi a idrogeno. La misura della F. E. M. venne fatta col metodo della compensazione per mezzo di un galvanometro del d'Arsonval. La linfa fu opposta a una soluzione di HCl 0.01 n, e l'unione fra i due liquidi fu fatta con cloruro potassico, secondo il metodo di Bjerrum ⁽¹⁾.

Per le determinazioni titrimetriche ho proceduto nel seguente modo.

Ho determinato la quantità di alcali (NaOH) e di acido (HCl) da aggiungere alla linfa per raggiungere nel 1° caso una alcalinità corrispondente a $C_H = 1 \times 10^{-9}$, e nell'altro caso una acidità corrispondente a $C_{OH} = 2 \times 10^{-4}$.

A tale scopo ho preparato con miscele di fosfati e acido fosforico due soluzioni campioni, una acida ($C_H = 2 \times 10^{-4}$), e una basica ($C_H = 1 \times 10^{-9}$).

A un dato volume della soluzione campione, e a un volume eguale della linfa aggiungevo lo stesso numero di gocce di un indicatore (fenoltaleina o metilarancio), e poi alla linfa tanto alcali o acido da raggiungere lo stesso tono di colore che nella soluzione campione.

Ad evitare l'errore dovuto alla opalescenza e alla colorazione della linfa nell'apprezzamento della tinta dell'indicatore, oltre una opportuna diluizione della linfa, ho applicato il metodo della sovrapposizione dei colori di Walpole ⁽²⁾.

In questo modo ho titolato la linfa come un acido e come una base: la somma degli equivalenti acidi e basici richiesti dalla linfa per passare dalla propria reazione alle due reazioni estreme costituisce il potere neutralizzatore entro dette reazioni della linfa stessa. Una titolazione, fondata sullo stesso principio, fu fatta dal Friedenthal ⁽³⁾ per l'urina.

Questo metodo di titolazione non è certamente meno arbitrario dell'ordinario metodo, ma si sa che la vera titolazione dei liquidi dell'organismo non si può fare, riuscendo impossibile fissare la reazione limite alla quale tutti gli equivalenti acidi o basici sono fissati. D'altra parte, poichè in tutti i liquidi dell'organismo, abbiano essi reazione acida o alcalina, esistono contemporaneamente equivalenti acidi e basici liberi, la doppia titolazione ha certamente ragion d'essere.

Seguendo i concetti espressi dal Bottazzi ⁽⁴⁾, considerando la linfa come un acido e una base unica, dai dati della sua reazione attuale e potenziale

⁽¹⁾ Per maggiori particolari sulla tecnica da me seguita, vedi la mia Nota in questi Rendiconti, pag. 107.

⁽²⁾ G. S. Walpole, *Chart presentation on recent work on indicators*. Bioch. Journ., V, 207, 1910.

⁽³⁾ H. Friedenthal, *Arbeiten aus dem Gebiet der experimentellen Physiologie*. Jena, 1908, S. 297.

⁽⁴⁾ F. Bottazzi, in C. Neuberg, *Der Harn etc.* Berlin, 1911, pag. 1584.

ho calcolato il grado e la costante di dissociazione di questo acido e di questa base ipotetica.

Chiamando D_a il grado di dissociazione acida complessivo, e D_b quello di dissociazione basica, e rispettivamente K_a e K_b le costanti di dissociazione, si ha:

$$D_a = \frac{[H']}{\text{acidità potenziale}}$$

$$D_b = \frac{[OH']}{\text{alcalinità potenziale}}$$

$$K_a = \frac{[H']^2}{\text{acidità potenziale}}$$

$$K_b = \frac{[OH']^2}{\text{alcalinità potenziale}}$$

Questi valori, che presenterebbero la media del grado e della costante di dissociazione di tutti gli acidi e le basi contenuti nella linfa, non hanno in realtà alcun valore assoluto, perchè i valori di acidità e alcalinità potenziale non sono valori reali, essendo arbitrarie le due reazioni limiti stabilite per la titolazione degli acidi e delle basi.

Ma, come sopra ho detto, non è possibile far di meglio per i liquidi dell'organismo, e ad ogni modo io penso che questa indagine, estesa a molti liquidi, valga a darci un più esatto concetto della loro costituzione chimico-fisica.

Nella seguente tabella (tabella I) sono riferiti i dati delle mie esperienze.

TABELLA I. — LIN

ESPERIENZA	Data	Tempera- tura	Acidità (¹)	Alcalinità (²)	Alcalinità Acidità	Potere neutraliz- zatore	F. E. M. Volta	C _n × 10 ⁷ gr. eq./L.	C _{OH} × 10 ⁷ gr. eq./L.
1	1911. 10/3	13° C	—	—	—	—	0.350	0.067	5.52
2	" 14/3	"	—	—	—	—	0.314	0.289	1.28
3	" 21/3	15° C	—	—	—	—	0.325	0.204	2.26
4	" 25/3	15° 8 C	—	—	—	—	0.330	0.171	2.92
5	" 6/4	16° C	—	—	—	—	0.311	0.366	1.30
6	" 21/4	16° 5 C	0.020	0.22	11	0.240	0.329	0.183	2.79
7	" 29/4	18° 5 C	0.017	0.19	11	0.207	0.345	0.102	6.25
"	" "	"	0.020	0.17	8.5	0.190	0.336	0.151	4.22
8	" 10/5	19° C	0.020	0.20	10	0.220	0.344	0.113	5.62
9	" 16/5	21° C	0.025	0.175	6.2	0.200	0.330	0.220	3.64
"	" "	"	0.030	0.19	6.3	0.220	0.335	0.178	4.47
MEDIA . . .			0.022	0.19	8.8	0.213		0.151 (⁷)	4.23 (⁷)

(¹) Acidità = gr. eq./L. di alcali (Na OH) richiesti dalla linfa per passare dalla propria r

(²) Alcalinità = " acido (HCl) " " " "

(³) D_a = Grado di dissociazione complessivo degli acidi della linfa = $\frac{[H']}{\text{acidità}}$.

(⁴) D_b = " " delle basi / " = $\frac{[OH']}{\text{alcalinità}}$.

(⁵) K_a = Costante di dissociazione acida complessiva della linfa considerata come un acid.

(⁶) K_b = " " basica complessiva della linfa considerata come una bas.

(⁷) Il valore medio di C_n è calcolato in base al valore medio del rapporto $\frac{C_{OH}}{C_n}$, messo [OH medio C_{OH}.

A N E

	D_b (⁴)	K_a (⁵)	K_b (⁶)	
	—	—	—	Cane a digiuno da 24 ore.
	—	—	—	Cane alimentato con pasto ricco di grassi. La linfa è lattescente.
	—	—	—	Cane alimentato con carne magra.
	—	—	—	Cane alimentato con pasto a prevalenza ricco di idrati di carbonio.
	—	—	—	Cane abbondantemente alimentato con grasso. Linfa lattescente.
91	0.000127	1.67×10^{-14}	0.35×10^{-12}	Cane a digiuno da 24 ore.
30	0.000329	0.61×10^{-14}	2.05×10^{-12}	" " " "
75	0.000248	1.14×10^{-14}	1.29×10^{-12}	Lo stesso cane dopo 1 ora dall'introduzione nello stomaco di soluzione di sapone 1%.
56	0.000281	0.64×10^{-14}	1.58×10^{-12}	Cane a digiuno da 24 ore.
88	0.000208	1.94×10^{-14}	0.75×10^{-12}	" " " "
59	0.000235	1.05×10^{-14}	1.05×10^{-12}	Lo stesso cane dopo introduzione nell'intestino di una soluzione di "peptone Witte" 10%.
71	0.000238	1.17×10^{-14}	1.18×10^{-12}	

$$C_n = 1 \times 10^{-9}.$$

$$C_n = 2 \times 10^{-4}.$$

$$\frac{J^2}{ita}.$$

$$\frac{J^2}{nità}.$$

$\times 10^{-14}$: essi perciò si riferiscono alla temperatura media di 19°C. Lo stesso va detto per il valore

Dai dati ottenuti risulta in modo evidente come la linfa raccolta dal dotto toracico abbia sempre reazione alcalina. Ma le oscillazioni della sua alcalinità sono abbastanza notevoli, e, ad ogni modo, molto più grandi di quelle che si riscontrano nel siero di sangue.

È interessante che i valori più bassi di alcalinità ($\frac{C_{OH}}{C_H} = 4,4$ e $3,7$) si riscontrano nei due esperimenti (2° e 5°) in cui l'animale ricevette una alimentazione ricca di grasso. Ciò non può dipendere che dal passaggio di acidi grassi dall'intestino nella linfa. E che ciò sia vero è dimostrato anche dal fatto che, in seguito all'introduzione di una soluzione alcalina di sapone nello stomaco aumenta la concentrazione degli idrogenioni nella linfa, contemporaneamente aumenta l'acidità titolabile, e diminuisce l'alcalinità.

Più difficile a spiegarsi è il fatto che su 5 esperimenti in animali a digiuno da 24 ore, in 3 si è riscontrata una reazione notevolmente alcalina, più alcalina di quella riscontrata in cani alimentati con carne magra o con idrati di carbonio. È certo che, avendo utilizzato nelle mie ricerche linfa proveniente dal dotto toracico, esse si riferiscono più al chilo che non alla linfa propriamente detta. Ma era da aspettarsi che da animali a digiuno, sebbene da sole 24 ore, si fosse ottenuto un materiale più prossimo alla linfa propria dei tessuti, e che perciò, come tale, avesse una reazione acida o ad ogni modo meno alcalina di quella del sangue, essendo i prodotti del metabolismo cellulare di natura prevalentemente acida.

L'aver trovato invece, in 3 delle 5 ricerche fatte su animali a digiuno, una reazione mediocrementemente alcalina costituisce un fatto che può essere oggetto di ulteriori ricerche.

Confrontando i dati riferentisi alla reazione attuale e potenziale della linfa, risulta che nel maggior numero dei casi, i due valori procedono se non proporzionalmente, parallelamente. Ma può fra altro anche accadere il contrario, come risulta per esempio dal confronto fra l'esperienza 6^a e la 7^a . Nella esperienza 7^a , con una maggiore concentrazione degli idrossilioni, si ha una alcalinità potenziale più debole che non nella esperienza 6^a . Questa apparente contraddizione è facilmente spiegabile, ammettendo che nella linfa 6^a la concentrazione delle basi sia maggiore che nella 7^a , ma che la loro forza complessiva (e quindi il grado di dissociazione) sia più piccola.

Considerata poi la linfa come una base o come un acido unico, essa va riguardata come base o acido estremamente debole. La sua costante di dissociazione basica oscilla infatti fra $0,3$ e 2×10^{-12} , e quella acida fra $0,6$ e $1,9 \times 10^{-14}$. È interessante un paragone, da questo punto di vista, fra linfa e siero di sangue.

Riporto nella tabella II i valori medi per i due liquidi. Quelli del siero di sangue rappresentano la media di parecchie determinazioni fatte coll'identico metodo su vari campioni.

TABELLA II.

	Acidità	Alcali- nità	Alcalinità Acidità	Potere neutra- lizzatore	$C_H \times 10^7$	$C_{OH} \times 10^7$	D acido	D basico	K acido	K basico
Linfa	0.022	0.19	8.8	0.213	0.151	4.23	0.00007	0.00024	1.17×10^{-14}	1.18×10^{-13}
Sangue	0.021	0.23	10.9	0.25	0.259	2.53	0.00012	0.00011	3.19×10^{-14}	0.28×10^{-13}

Dal confronto di questi dati risulta che gli alcali titolabili nel sangue sono maggiori che non nella linfa, e viceversa gli acidi. Ciò premesso, se la natura degli acidi e delle basi nel sangue e nella linfa fosse del tutto identica, il sangue dovrebbe avere una reazione media più alcalina della linfa: in fatti accade il contrario, il che dimostra che le basi nel sangue, complessivamente considerate, debbono essere più deboli, e gli acidi più forti, che non nella linfa.

Ma una più esatta valutazione di questi valori, io penso, sarà possibile solo quando si possederà un maggior numero di dati riferentisi ai vari liquidi dell'organismo in condizioni fisiologiche e sperimentali.

Mineralogia. — *Sul Topazio dell'Elba*. Nota di UGO PANICHI, presentata dal Socio STRÜVER.

I cristalli di Topazio dell'Elba, perfettamente limpidi ed incolori come i noti cristalli di Berillo di S. Piero e di S. Ilario, provengono essi pure dai pressi di S. Ilario, e più precisamente furono tolti da una geode del granito a pochi passi sopra Graziano (¹).

Li ebbe in esame l'ing. A. Corsi, il quale si affrettò a pubblicare la notizia della scoperta, con una breve descrizione (²), promettendo poi un esame ed una descrizione più particolareggiati, che non sono mai stati fatti.

(¹) Così, per sua gentilezza, mi ha indicato il prof. G. Roster. Li scoprì quell'intelligente cercatore di minerali, Luigi Celleri, di cui ha scritto recentemente G. D'Achiardi (Boll. della Soc. Geol. Ital., vol. XXIX, 1910, pag. 233).

(²) Riv. Scientif. Industr. Firenze, anno XII, n. 6, 1880, pag. 137.

Trattandosi di un minerale così importante in sè e così raro da noi, ho creduto utile di riesaminare quei cristalli, i quali ora fanno parte della Collezione Elbana del Gabinetto di Mineralogia di Firenze (¹).

Il Corsi, in sostanza, riferisce che in un cristallo egli ha potuto osservare le seguenti forme:

$$(110), (120), (001), (111), (112), (113), (021), (011), (101),$$

aggiungendo come incerte e rudimentali le forme (114) , (012) e $\{1 \times 0\}$ in cui $x > 2$. Riporta poi tre misure angolari, e cioè quelle degli spigoli

$$110:1\bar{1}0 \quad , \quad 021:110 \quad , \quad 113:001 \quad .$$

Infine dà quattro determinazioni del peso specifico, che, in media, è 3,528.

I cristalli di Topazio da me esaminati sono pochi; ma possono distinguersi in essi due abiti diversi, e cioè: alcuni hanno predominante sviluppo nel senso dell'asse verticale, altri invece hanno aspetto tabulare secondo la base $\{001\}$.

Del 1° tipo è il cristallo segnato col n. 1171 (Coll. Roster), che è il più ricco di forme e deve corrispondere a quello esaminato da Corsi. È lungo circa 9 mm. nel senso dell'asse verticale. Sopra esso confermo le nove forme certe trovate da Corsi; al goniometro esso dà pure bagliori o immagini deboli corrispondenti a faccie minimamente sviluppate di $\{100\}$, $\{010\}$, $\{103\}$, $\{230\}$. Non ho potuto riscontrarvi le forme rudimentali indicate da Corsi.

Ho però trovato una forma soddisfacente al simbolo $\{1 \times 0\}$ con $x > 2$, sul cristallo n. 1172, che è pure del 1° tipo. È visibile ad occhio nudo ed è compresa nel tratto di zona $(140) - (150)$; ma la sua posizione è così vicina a (150) , che, anche per non introdurre forme nuove a simbolo complicato, si può senz'altro ritenere la forma $\{150\}$, che è già nota per il Topazio.

Sullo stesso cristallo ho trovato anche una forma bene sviluppata e nuova per il Topazio e sensibilmente coincidente con $\{11.8.10\}$; infatti gli angoli calcolati di $(11.8.10)$ con (111) e (110) differiscono soltanto di $4', 20''$ e $30', 30''$, rispettivamente, dai corrispondenti angoli misurati su detto cristallo (vedi quadro).

Negli altri cristalli non ho trovato forme diverse da quelle sopra nominate; salvo che in un cristallo tabulare ho trovato, con piccolissimo sviluppo, una faccia di $\{012\}$.

(¹) Al direttore del Museo Mineralogico degli Studi Superiori, prof. F. Millosevich, che mi ha permesso di studiare i suddetti cristalli, porgo con piacere i miei vivi ringraziamenti.

In conclusione, le forme da me osservate sul Topazio elbano sono le seguenti:

$a \{100\}$	$M \{110\}$	$d \{101\}$	$f \{011\}$	$o \{111\}$	$\{11.8.10\}$
$b \{010\}$	$l \{120\}$	$h \{103\}$	$y \{021\}$	$u \{112\}$	
$c \{001\}$	$\mu \{150\}$		$\beta \{012\}$	$i \{113\}$	
	$\{230\}$				

Le faccie delle forme c, M, l, f, y, u, i sogliono essere molto lucenti, bene sviluppate, e sogliono dare anche buone immagini al goniometro; la forma d ha notevole sviluppo, ma è sempre appannata, anzi scabra; o assai lucente, ma poco sviluppata in fronte ad u ed i .

Alcune faccie presentano figure di corrosione o di incompleto sviluppo. Così sulla base c di un cristallo tabulare si osservano numerose e piccolissime cavità schierate in file e in gruppi, a forma di losanga coi lati secondo gli spigoli di $\{001\}$ con $\{110\}$; sulle faccie di $\{120\}$ si hanno cavità allungate secondo lo spigolo $110:120$, talora rettangolari, talora fusiformi, o a sezione di lente piano-convessa, ma sempre monosimmetriche; sulle faccie di $\{110\}$ le cavità sono a contorno rettangolare, piccolissime.

Si vedono pure, al microscopio, innumerevoli allineamenti di bollicine, come gocce d'acqua, di forma svariata ed irregolare.

Le misure angolari sono state fatte a temperatura oscillante fra 24° e 27° C.

SPIGOLI esaminati	ANGOLI MISURATI			ANGOLI calcolati
	Numero	Valori estremi	Medie	
110:110	4	$55.44' - 56.47'$	$56.9.30''$	$55.55.15''$
120:120	3	92.38 - 93.10	95.59.5	93.20.45
110:230	1	—	11.30 ca	10.33.30
150:150	1	—	42.58	41.21.30
100:010	1	—	90.10	—
001:011	2	$43.17\frac{1}{2} - 43.49$	43.33.5	43.35.35
001:021	2	$62.9 - 62.21\frac{1}{2}$	62.15.15	62.17.30
001:012	1	—	25 ca	25.27.20
001:111	1	—	63.45	63.48
001:112	4	$45.15\frac{1}{4} - 45.47$	45.33.30	45.28
001:113	4	34.10 - 34.26	34.14.35	34.7
001:101	1	—	60.44	60.53
001:103	1	—	31 ca	30.54.20
11.8.10:111	1	—	6.10	6.14.20
11.8.10:110	1	—	25.37.30	26.8

Queste misure angolari confermano un fatto già noto per il Topazio, e cioè una certa ampiezza di oscillazione nel valore degli angoli, pure essendo le faccie molto belle e lucenti. Al goniometro poi si può osservare che alcune faccie danno due immagini distinte, talchè nelle misure angolari si ottengono a volte due valori vicini, ma distinti. Ciò nuoce alla determinazione delle costanti cristallografiche, la quale ha importanza nel Topazio anche per il fatto che i valori delle costanti sembrano essere in relazione colla ricchezza in Fluoro.

Dei tre angoli misurati dal Corsi, il 1° fornisce il rapporto $\frac{a}{b} = 0,52858$; e allora il 2° e il 3° danno per il rapporto $\frac{c}{b}$, rispettivamente, 0,94911 e 0,94644. Mentre il primo rapporto si accorda notevolmente colle costanti di von Kokscharow

$$a : b : c = 0,52854 : 1 : 0,95395 \quad ,$$

il secondo invece se ne distacca fin dalla 2ª cifra decimale in ambedue i valori trovati, e questi sono anche sensibilmente diversi fra loro.

Disponendo di molti cristalli, sarebbe qui forse il caso di far numerose misure ed usare poi il metodo dei minimi quadrati. Nel caso mio, riflettendo che nei pochi cristalli da me esaminati le faccie di c, M, l, f, y, u, i si prestano a misure angolari pressochè di egual peso (massimo), mentre le altre forme non si prestano affatto per un calcolo di precisione, ho ritenuto conveniente determinar le costanti sulle faccie dominanti suddette, seguendo il metodo della media aritmetica.

Da due splendide faccie di $\{110\}$ del cristallo num. 1171 si ricava $110 : \bar{1}\bar{1}0 = 55^\circ, 44'$ e perciò, per l'asse a (posto $b = 1$), il valore 0,5286, concordante con quello di v. Kokscharow e con quello del Corsi; ma dalla media trovata per $110 : \bar{1}\bar{1}0$ risulta invece: $a = 0,53358$. Partendo poi dall'angolo $120 : \bar{1}\bar{2}0$ si ottiene $a = 0,52675$. E perciò in media

$$a = 0,53016 .$$

Stabilito questo rapporto, e ricavando il valore dell'asse c da tutte le misure fatte su buone faccie, si ottiene:

dall'angolo	001 : 011	, $c = 0,95062$
"	001 : 021	0,95050
"	001 : 111	0,94912
"	001 : 112	0,95463
"	001 : 113	0,95591
In media		$c = 0,95215$

E perciò le costanti

$$a : b : c = 0,53016 : 1 : 0,95215 ,$$

sulle quali sono calcolati gli angoli dell'ultima colonna del precedente quadro.

Queste costanti differiscono, specialmente per l'asse c , da quelle del Corsi; ma, confrontate con quelle di v. Kokscharow, vi si accordano meglio. Solo che nel Topazio dell'Elba l'asse a è un poco maggiore e l'asse c è un poco minore che nel Topazio degli Urali.

E questo fatto si accorda colla proprietà del Topazio di variare i rapporti assiali in relazione col contenuto di Fluoro. Il Groth (loc. cit.) dà per il Topazio le costanti

$$a : b : c = 0,5281 : 1 : 0,9542$$

come proprie delle varietà più ricche di Fluoro, per le quali la formula $\text{SiO}^4\text{Al}^2(\text{F}, \text{OH})^2$ passa quasi a $\text{SiO}^4\text{Al}^2\text{F}^2$. Coll'aumento di OH si giunge ad $\text{F} : \text{OH} = 3 : 1$, ed intanto l'asse a va crescendo e l'asse c va diminuendo.

Sicchè, in base a questo, possiamo concludere che probabilmente il Topazio elbano è una varietà meno ricca di Fluoro del Topazio degli Urali studiato da v. Kokscharow.

Aggiungiamo che un cristallo tabulare ha permesso la determinazione dell'angolo degli assi ottici ⁽¹⁾, la quale, a temperatura di 15° C, alla luce del Sodio, colla lamina immersa in acqua distillata, ha dato

$$2A = 80^\circ 50' ,$$

da cui, posto l'indice dell'acqua a $15^\circ = 1,33$, e l'indice β_{na} del Topazio (Rudberg) = 1,6135, risulta

$$2V_{na} = 64^\circ 36'$$

⁽¹⁾ Ho eseguito questa determinazione, per gentilezza del prof. L. Bucca, nel Gabinetto di Mineralogia dell'Università di Catania.

Microbiologia casearia. — *Il comportamento dei batteri acidopresamigeni (acidoproteolitici) del formaggio di fronte alle temperature basse, in rapporto col loro intervento nella maturazione dei formaggi* ⁽¹⁾. Nota del prof. dott. COSTANTINO GORINI, presentata dal Socio G. BRIOSI.

Come ebbi a dimostrare in precedenti lavori ⁽²⁾, in favore della mia opinione, che alla maturazione dei formaggi concorra quel gruppo fisiologico di schizomiceti da me svelato e introdotto nella letteratura sotto il nome di *batteri acidopresamigeni*, militano già due argomenti: 1°, la capacità di detti batteri di svilupparsi e peptonizzare la caseina anche in ambiente acido, per cui essi, specialmente dal punto di vista pratico, meritano la designazione di *acidoproteolitici*, a fine di distinguerli dai comuni batteri peptonizzanti (*Tyrothrix* di Duclaux ecc.), che attaccano la caseina solamente in ambiente alcalino o neutro ⁽³⁾; 2°, la presenza costante di specie appartenenti al detto gruppo batterico nei formaggi a pasta cotta (*Micrococcus casei acidoproteolyticus* I e II; *Bacillus casei acidoproteolyticus*) ⁽⁴⁾.

Nel presente lavoro intendo recare, a sostegno della mia tesi, un terzo argomento, e cioè: il comportamento dei batteri acidopresamigeni di fronte alle basse temperature. Di qui trarrò poi occasione di dirimere un'obiezione che ancora si vorrebbe avanzare contro l'importanza dei batteri stessi nel lavoro di maturazione dei formaggi.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di batteriologia della R. Scuola sup. di agricoltura di Milano. Esso si riallaccia coll'altro mio lavoro sui presami microbici, che venne presentato all'*Istituto Lombardo* di Sc. e Lett. (V. *Rend.* 1908, pag. 122).

⁽²⁾ V. segnatamente i miei lavori in: *Rend. R. Ist. Lomb. Sc. e Lett.* 1904, 37, p. 939; *Rend. R. Acc. Lincei*, 1905, XIV, 2° sem. e *Rend. R. Acc. Lincei*, 1910, XIX, pag. 150.

⁽³⁾ Come già dissi altrove, questo argomento, che fu precisamente il punto di partenza della mia ipotesi, fu anche quello che valse a dirimere le obiezioni che si opponevano ad ammettere l'intervento di batteri peptonizzanti nella maturazione dei formaggi. Imperocchè queste obiezioni, com'è noto, si fondavano giustamente sulla considerazione che i batteri peptonizzanti, fino allora conosciuti, si mostravano ostacolati nel loro sviluppo dalla reazione acida che si ingenera in seno ai formaggi per opera dei fermenti lattici.

⁽⁴⁾ Analogamente a quanto feci per i cocci acidopresamigeni dei formaggi, designo con questo nome il bacillo acidopresamigeno del formaggio di Grana che descrissi in un lavoro precedente (*Rend. R. Ist. Lomb. Sc. e Lett.* 1904, vol. 37) e che dopo d'allora riscontrai anche nell'Emmenthal.

Il comportamento dei batteri acidopresamigeni di fronte alle basse temperature va considerato sotto due punti di vista: rispetto all'attività proliferativa dei batteri, e rispetto all'attività dei loro enzimi. Dico subito che tanto sotto l'uno, quanto sotto l'altro riguardo, questi batteri si rivelano dotati di proprietà singolarmente adattate per quella che possiamo chiamare *ibernazione dei formaggi*.

Se noi prendiamo in esame i vari tipi di formaggi a pasta cotta, vediamo che, qual più qual meno, essi vanno soggetti, durante la loro stagionatura, ad attraversare un periodo di temperature basse, intendo dire di temperature inferiori ai 10° C. Intanto, tutti i formaggi che si fabbricano d'inverno, non possono esimersi da questo passaggio; atteso che, anche quei tipi che maturano in pochi mesi e che vengono tenuti in stufa durante la prima fermentazione (tipi svizzeri in generale), restano esposti per qualche tempo, vuoi prima della stufatura vuoi dopo la stufatura, ai rigori della stagione. Ma dove l'ibernazione è particolarmente manifesta è in quei tipi di cacio, come il Grana, che impiegano due o più anni a maturare e che non sono sottoposti a stufature: è ovvio che questi caci devono forzatamente subire non uno, ma parecchi periodi di temperature basse. Io ebbi agio di constatare che, puranco nei magazzini di Grana i meglio riparati, la temperatura invernale scende talora al disotto dei 5° C.

Ora io mi sono domandato più volte se, durante una tale ibernazione, la flora nei formaggi sospendesse interamente la sua attività e rimanesse in stato latente, quasi di letargo, in attesa di riprendere la moltiplicazione e il funzionamento colla ricomparsa delle temperature favorevoli, oppure se essa subisse semplicemente un rallentamento di attività. Con tale mira ho sottoposto le diverse specie batteriche, che sono andate di mano in mano isolando dai formaggi di Grana, alla cultura in latte a varie temperature, scendendo fino attorno ai 5° C. Le specie isolate appartenevano in parte al gruppo dei fermenti lattici propriamente detti ⁽¹⁾, in parte a quello dei batteri acidopresamigeni. Ripetendo e prolungando convenientemente le prove, ho potuto verificare quanto segue: che i fermenti lattici propriamente detti amano, in generale, temperature piuttosto elevate, che stiano almeno attorno ai 20° C.; solamente qualche razza o varietà vegeta anche attorno ai 15° C., ma non troppo al disotto; che, all'incontro, i batteri acidopresamigeni, e segnatamente alcuni cocchi acido-proteolitici, prosperano anche al disotto dei 10° C. Le semine di questi cocchi in latte, tenute fra 5° e 8° C., non coagulano, è vero, ma presentano, in capo a 15-20 giorni, un processo di peptonificazione a reazione anfotera, cioè senza variare la reazione naturale del latte; laddove il medesimo germe coltivato a 20-30° C., comincia col coagulare il latte

⁽¹⁾ Non credo superfluo ricordare che per *fermenti lattici propriamente detti* si intendono quei batteri lattici che coagulano il latte con reazione acida, senza aerogenia, e senza successiva peptonizzazione.

in 24-48 ore con reazione decisamente acida, e successivamente lo peptonifica. Questo speciale comportamento dei batteri acidopresamigeni di fronte alle temperature basse, comportamento che li distanzia dai fermenti lattici propriamente detti, è importante in primo luogo perchè può essere utilizzato per la loro ricerca; è importante, poi, nella questione attuale, perchè permette di ritenere che, durante il periodo di ibernazione, la attività microbica in seno ai formaggi possa, almeno per quel che spetta ai batteri acidopresamigeni, continuare a mantenersi, sebbene rallentata e limitata.

Ancor più importante è il comportamento degli enzimi proteolitici dei batteri acidopresamigeni di fronte alle basse temperature; imperocchè detti enzimi si rivelano capaci di agire anche a temperature inferiori a quelle che sono compatibili collo sviluppo dei germi stessi. Ciò ho potuto dimostrare già in un altro lavoro a proposito di un batterio acidopresamigeno delle mammelle (*Bacillus minimus mammae*) che non si sviluppa guari al disotto dei 20° C. (¹); ciò ho potuto altresì confermare rispetto ad altri batteri del genere, fra cui i cocchi ed i bacilli acidopresamigeni del formaggio. Se si prendono culture in latte di detti batteri, dopo che si sono ben sviluppate a temperatura favorevole, e le si mettono in ghiacciaia fra 0° e 5° C., si assiste ad una progressione lenta ma graduale della loro peptonizzazione, abbenchè la vita dei germi vi sia arrestata; sono evidentemente gli enzimi batterici che continuano la loro opera proteolitica, indipendentemente dalla proliferazione dei batteri stessi. Questo prova che l'azione enzimatica dei batteri acidopresamigeni è possibile anche nei periodi di ibernazione più profonda, anche quando tace completamente la vegetazione microbica.

Dal complesso delle mie ricerche sul comportamento dei batteri acidopresamigeni di fronte alle basse temperature è adunque lecito dedurre, che la loro azione, e segnatamente l'azione dei loro enzimi proteolitici, continui a spiegarsi anche durante i periodi di ibernazione dei formaggi nei magazzini di stagionatura.

Ciò, mentre costituisce un titolo di più in favore della importanza dei batteri acidopresamigeni o acidoproteolitici nella maturazione dei formaggi, si accorda anche colla teoria americana sulla stagionatura dei formaggi a temperature basse.

È noto infatti che, partendo dal concetto che nel processo di maturazione dei formaggi abbiano grande importanza gli enzimi naturali del latte (galattasi) e gli enzimi contenuti nel presame, e avendo constatato che questi enzimi agiscono anche a temperature basse, gli studiosi americani si sono dati già da tempo a prove di stagionatura dei formaggi in celle refrige-

(¹) Gorini, Rend. R. Ist. Lomb. Sc. e lett. 1907, pag. 947 e 1908, pag. 122.

ranti⁽¹⁾; ciò nell'intento precipuo di evitare le alterazioni dei formaggi, che sono dovute a germi sviluppantisi a temperature elevate o dell'ambiente. Non è mia intenzione di trattare qui una tale questione; solamente mi piace far notare che, qualora il metodo americano di stagionatura dei formaggi nei refrigeranti desse realmente buoni risultati, esso dovrebbe riconoscere nel comportamento dei batteri acidopresamigeni, e segnatamente dei loro enzimi, di fronte alle temperature basse, un valido fattore per la sua riuscita. Basterebbe, naturalmente, che, i formaggi fossero messi nel refrigerante, dopo che si è verificato in essi una sufficiente moltiplicazione e invasione di batteri acidopresamigeni; il che, come si sa, si effettua già nei primissimi giorni di fabbricazione.

Ma, come dicevo in principio, le osservazioni sovraesposte offrono occasione altresì ad un altro ordine di considerazioni a sostegno delle mie vedute.

Abbiamo visto che l'azione enzimatica dei batteri acidopresamigeni è possibile anche quando questi si trovano in vita latente; ciò conduce a ritenere che essa sia possibile puranco quando la vita di questi è completamente spenta, quando cioè non rimangono che i cadaveri dei germi produttori e contenenti gli enzimi medesimi. In altri termini: per ammettere la collaborazione dei bacterii acidopresamigeni nelle varie fasi di maturazione dei formaggi, non c'è bisogno di dimostrarli in vita perenne in seno ai formaggi; basta assicurarsi che essi vi abbiano esistito e vi si siano largamente sviluppati in precedenza; gli enzimi intra- ed extracellulari da loro prodotti, provvedono poi a continuare l'opera loro, come durante l'ibernazione, così anche *post mortem*. Viene così a cadere l'obiezione, che i seguaci della teoria esclusivista di Freudreich avanzano tuttora contro la mia teoria. Essi, mentre riconoscono che nei primi giorni della fabbricazione dei formaggi si verifica uno sviluppo rigoglioso di batteri acidopresamigeni, fanno notare che, in seguito, questi batteri vanno diminuendo, lasciando il sopravvento ai fermenti lattici propriamente detti. Taluno anzi arriva a sostenere che ben presto i batteri acidopresamigeni scompaiono del tutto dai formaggi; ciò non è conforme al vero, come hanno dimostrato le mie ricerche, recentemente confermate anche da quelle di altri osservatori (Thöni⁽²⁾, Harding e Prucha⁽³⁾ ecc.), secondo le quali i batteri acidopresamigeni si incontrano anche nelle fasi di maturazione inoltrata.

Ad ogni modo, dopo quanto siamo venuti esponendo circa l'indipendenza di azione degli enzimi proteolitici dalla vita dei batteri che li hanno generati, l'accertamento vitale e numerico di detti germi ha importanza solamente

(¹) V. specialmente i lavori di Babcock, Russel, Baer, Van Slyke, Smith, Hart ecc. nei Bollettini dell'U. S. Department of Agriculture 1903 e seg.

(²) Thöni, Landw. Jahrb. d. Schweiz, 1909.

(³) Harding e Prucha, New-York Agric. Exper. Station, Bulletin 8°, 1908.

nei primordii della maturazione; e su questo punto tutti gli autori sono oramai d'accordo nell'affermare che tutti i formaggi a pasta cotta presentano, nei primi giorni, una lussuriosa invasione di cocchi acidopresamigeni.

Riassunto. — Le suesposte ricerche e considerazioni, che vengono in appoggio della mia teoria sull'intervento e sull'importanza dei batteri acidopresamigeni-proteolitici nel processo di maturazione dei formaggi, si possono riassumere come segue:

1. I batteri acidopresamigeni dei formaggi, e particolarmente alcuni cocchi acidoproteolitici, sono capaci di svilupparsi anche a temperature inferiori ai 10° C.; cosicchè essi, a differenza dei fermenti lattici propriamente detti, sono adatti per funzionare in seno ai formaggi anche durante i periodi di ibernazione di questi nei magazzini di stagionatura, come succede specialmente per i formaggi a lunga maturazione (Grana, Sbrinz ecc.).

2. Gli enzimi proteolitici dei batteri acidopresamigeni sono capaci di agire a temperature ancora più basse, cioè al disotto di 5° C., quando è presumibilmente arrestata la vita microbica in genere; cosicchè essi sono adatti a funzionare in seno ai formaggi anche durante periodi di ibernazione eccezionalmente freddi.

3. Le attitudini dei batteri acidopresamigeni e dei loro enzimi proteolitici si accordano adunque colle moderne vedute della scuola americana sulla possibilità di effettuare la stagionatura dei formaggi in magazzini refrigeranti.

4. L'attitudine degli enzimi proteolitici dei batteri acidopresamigeni di funzionare indipendentemente dalla vita dei batteri stessi, fa sì che, per ammettere l'influenza di detti batteri nelle varie fasi di maturazione dei formaggi, non c'è bisogno di dimostrarne la permanenza in vita durante tutte le singole fasi; basta dimostrare che essi hanno avuto un periodo abbastanza rigoglioso di sviluppo durante la fase iniziale, qual'è riconosciuto ormai da tutti gli autori per tutti i formaggi a pasta cotta; a continuare l'opera loro provvedono poi gli enzimi intra- ed extracellulari da essi generati.

E. M.